



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

HENRIQUE BARBOSA GONÇALVES

SISTEMAS MICROEMULSIONADOS A BASE DE *Annona muricata* (*Annonaceae*) COMO INIBIDORES DE CORROSÃO EM AÇO AISI 4142

MICROEMULSIONED SYSTEM BASED ON *Annona muricata* (*Annonaceae*) AS CORROSION INHIBITOR OF AISI 4142 STEEL





UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

HENRIQUE BARBOSA GONÇALVES

SISTEMAS MICROEMULSIONADOS A BASE DE *Annona muricata* (Annonaceae) COMO INIBIDORES DE CORROSÃO EM AÇO AISI 4142

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade Federal de Sergipe, para a obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Victor Hugo Vitorino Sarmiento

Coorientador: Prof. Dr. Emmanoel Vilaça Costa

MICROEMULSIONED SYSTEM BASED ON *Annona muricata* (Annonaceae) AS CORROSION INHIBITOR OF AISI 4142 STEEL

Dissertation Master presented to the Graduate Programm in Chemistry of the Federal University of Sergipe to obtain MSc. in Chemistry.



**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**

G635s Gonçalves, Henrique Barbosa
Sistemas microemulsionados a base de *Annona muricata* (Annonaceae) como inibidores de corrosão em aço AISI 4142 / Henrique Barbosa Gonçalves ; orientador Vitor Hugo Vitorino Sarmiento. – São Cristóvão, 2016.
94 f. : il.

Dissertação (mestrado em Química) –Universidade Federal de Sergipe, 2016.

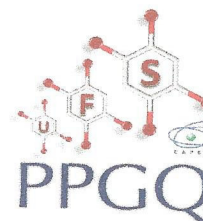
1. Química. 2. Reologia. 3. *Annona muricata* (Annonaceae). 4. Essências e óleos essenciais. 5. SAXS. I. Sarmiento, Vitor Hugo Vitorino, orient. II. Título

CDU: 543.5:665.52



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE
SERGIPE

Programa de Pós-graduação em
Química - PPGQ



FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da Comissão Julgadora da Dissertação
de Mestrado de Henrique Barbosa Gonçalves
apresentada ao Programa de Pós-Graduação em
Química da Universidade Federal de Sergipe em
07/03/2016.

Prof. Dr. Victor Hugo Vitorino Sarmento
Departamento de Química Campus Itabaiana - UFS

Prof.^a Dr.^a Fátima Gimenez
Departamento de Química - UFS

Prof. Dr. Alcides de Oliveira Wanderley Neto
Departamento de Química do Petróleo - UFRN

RESUMO

O desenvolvimento de técnicas que possam ajudar a minimizar os efeitos causados pelos processos corrosivos, associados ao custo benefício de alternativas ecologicamente viáveis, passa a ter maior relevância para a sociedade. O objetivo deste trabalho foi preparar sistemas microemulsionados (SME) como inibidores de corrosão em aço AISI 4142 a partir do óleo da *Annona muricata* (*Annonaceae*) (*Am*) (Graviola), tendo NaCl em uma solução aquosa com concentração de 3,5%, como fase aquosa, simulando o meio corrosivo. Para estabilização do sistema foram utilizados o Tween 80 como tensoativo (T) e etanol como cotensoativo (COT). As propriedades reológicas foram avaliadas, a estrutura e o potencial de inibição foram analisados por espalhamento de Raios X a baixo ângulo e ensaios eletroquímicos, respectivamente. As medidas reológicas mostraram que todos os sistemas apresentaram comportamento newtoniano típico de SME e confirmados por SAXS. A partir de aplicação de modelos, os resultados demonstraram que as microemulsões apresentaram formato elipsoidal “casca-carço” para todas as amostras com exceção de SME com 70% de fase aquosa, 27% de fase oleosa e 3% de tensoativo que apresentou formato cilíndrico alongado. Ensaio eletroquímicos de polarização por extrapolação das curvas de Tafel foram realizados e demonstram que todos os SME apresentaram boa resistência à corrosão. Os valores de eficiência obtidos para as amostras apresentam percentual de inibição de 14,7% ME1, 14,7% ME2, 13,4% ME3, 12,2% ME4 e 10,7% para a ME5, sendo também evidenciado um deslocamento das curvas para potenciais mais positivos em comparação com a solução sem microemulsão. Os resultados mostraram que SME obtidos a partir do óleo da *Annona muricata* (*Annonaceae*) são potenciais inibidores de corrosão, sendo a ME2 com 14,7% de inibição e com uma curva localizada em maiores valores de densidade de corrente, a amostra que apresentou ser a melhor inibidora.

Palavras-chave: Reologia, SAXS, *Annona muricata* (*Annonaceae*), inibidor de corrosão.

ABSTRACT

The development of techniques that minimizes the effects caused by the corrosive processes, associated with the cost benefit of ecologically viable alternatives, is replaced by more relevant to society. The objective of this work was to prepare microemulsion systems (SME) as steel corrosion inhibitors AISI 4142 from the oil of *Annona muricata* (*Annonaceae*) (*Am*) (Soursop), and NaCl in an aqueous solution with a concentration of 3.5%, as aqueous phase, simulating the corrosive medium. In order to stabilize the system Tween 80 was used as surfactant (T) and ethanol as a cosurfactant (TOC). The rheological properties were evaluated, the structure and the potential inhibition were analyzed by small angle X-ray scattering and electrochemical tests, respectively. Rheological measurements showed that all systems showed typical Newtonian behavior of SME and confirmed by SAXS. From application models, the results demonstrate that the microemulsions showed ellipsoidal shape "core-shell" for all SME except for samples with 70% aqueous phase, 27% oil phase and 3% surfactant which showed structures elongated cylindrical. Electrochemical tests polarization by extrapolation of Tafel plots were performed and demonstrate that all EMS had good corrosion resistance. The efficiency obtained for the samples show a percentage inhibition of 14.7% ME1, ME2 14.7%, 13.4% ME3, ME4 12.2% and 10.7% for ME5, and also evidenced an offset the most positive potential compared with curves for the solution without microemulsion. The results showed that obtained from EMS of *Annona muricata* (*Annonaceae*) oil are potential corrosion inhibitors, ME2 and 14.7% inhibition and a bend located at higher current density values, the sample showing be best inhibitor.

Keywords: Rheology, SAXS, *Annona muricata* (*Annonaceae*), Corrosion inhibitor.

Sumário

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	Corrosão	4
1.2	Inibidores.....	7
1.3	Inibidores vegetais	9
1.4	Inibidores formulados por <i>annonaceas</i>	11
1.5	Tensoativo como inibidor de corrosão.....	14
1.6	Microemulsão como inibidor de corrosão.....	17
2	CARACTERIZAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS	21
2.1	Reologia	21
2.2	Espalhamento de Raios X a Baixo Ângulo-SAXS (SAXS)	23
2.3	Modelamento das curvas pelo modelo casca-carço.....	24
2.4	Medidas eletroquímicas de corrosão.....	26
3	OBJETIVOS	30
3.1	Objetivo Geral	30
3.2	Objetivos Específicos	30
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	31
4.1	Reagentes e Solventes	31
4.2	Equipamentos e Acessórios.....	31
4.3	Obtenção do óleo	32
4.4	Formulação das microemulsões.....	33
4.5	Medidas reológicas	39
4.6	SAXS e modelamento das curvas.....	40
4.7	Medidas eletroquímicas	40
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
5.1	Obtenção do diagrama de fases	43
5.2	Estudo estrutural das MEs por SAXS e Reologia.....	44
5.2.1	Efeito da diluição	44
5.2.2	Efeito da quantidade de óleo	49
5.3	Estudo eletroquímico.....	53
6	CONCLUSÕES	57
7	PERSPECTIVAS DO TRABALHO.....	59
8	REFERÊNCIAS	60
9	ANEXOS.....	72

...e quando as coisas ficarem difíceis e
vão ficar... não desista!

(Homens de Honra)

AGRADECIMENTOS

Á Deus meu criador e mantenedor por ter um plano especial para minha vida.

Á minha mãe Celina Barbosa, minhas tias Maria Barbosa e Célia Barbosa e meu tio Joaquim Barbosa, pelo apoio moral.

Em especial agradeço a minha avó Joana Francisca dos Santos meu maior exemplo e motivo de toda a luta.

Á minha esposa e mulher que amo, Larissa Rayanne Pereira, que esteve ao meu lado em cada momento dividindo todas as alegrias e tristezas.

Aos meus amigos William de Abrantes e Geovânio de Melo Cavalcante que me deram forças para continuar e sempre acreditaram em mim.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Victor Hugo Vitorino Sarmiento, por ser o melhor orientador que alguém pode ter. Obrigado por acreditar em mim!

Ao meu Coorientador, Prof. Dr. Emmanoel Vilaça Costa, que ajudou com a escolha das sementes e obtenção do óleo para o trabalho.

Ao meu grande amigo e Prof. Dr. Dilton Gonçalves Teixeira por ter sempre me orientado. Sem você eu não conseguiria. Muito obrigado!

A Prof.^a Dr. Iara de Fátima Gimenez e ao Prof. Dr. Alcides de Oliveira Wanderley Neto que de maneira muito positiva deram contribuições extremamente relevantes para a continuação e melhoramento do trabalho.

Ao Prof.Dr. Cristian Huck Iriart do Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas aplicas y teóricas (INIFTA) de La Plata na Argentina que contribuiu para o enriquecimento do trabalho com o modelamento das curvas SAXS.

A Prof.^a Dr. Rogéria de Souza Nunes, por ter cedido o seu laboratório de pesquisa (laboratório de Desenvolvimento Farmacotécnico-LADEF) para a realização das microemulsões.

A Prof.^a Dr. Michelle Cardinale Souza Silva Macedo, por todas as contribuições dadas nos estudos eletroquímicos.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) pelas análises de SAXS.

Ao laboratório de Pesquisa na Busca de Metabólitos Secundários Bioativos-METABIO da Universidade Federal de Sergipe-UFS que foi usado para obtenção do óleo.

Ao Laboratório de Pesquisa em Materiais Híbridos-LPMH, Campus Itabaiana pela realização dos testes de corrosão.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química, à Universidade Federal de Sergipe e a CAPES pela ajuda financeira.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AISI-	American Iron and Steel Institute
SME-	Sistema microemulsionado
<i>Am-</i>	<i>Annona muricata</i> L.
FO-	Fase oleosa
FA-	Fase aquosa
T-	Tensoativo
COT-	Cotensoativo
SAXS-	Espalhamento de raios X a baixos ângulos
INIFTA-	Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas aplicadas y teóricas
LADEF-	Laboratório de Desenvolvimento Farmacotécnico
LNLS-	Laboratório Nacional de Luz Síncrotron
METABIO-	Laboratório de Pesquisa na Busca de Metabólitos Secundários Bioativos
LPMH-	Laboratório de Produtos de Materiais Híbridos
ME-	Microemulsões
SS-	Stainless Steel
HLB-	Balanco hidrofílico e lipofílico
O/A-	Óleo/água
A/O	Água/óleo
γ_i -	Tensão interfacial
ΔS -	Mudança na área interfacial
ΔG -	Variação da energia livre de Gibbs
σ -	Tensão na mola
G-	Constante do módulo de elasticidade
γ -	Deformação do material
η -	Viscosidade Newtoniana
$\dot{\gamma}$ -	Taxa de cisalhamento
$I(q)$ -	Intensidade de espalhamento

n_p -	Densidade numérica de partículas
$P(q)$ -	Fator de forma
$F(q)$ -	Amplitude de espalhamento
k -	Constante relacionada ao arranjo experimental
2Θ -	Ângulo de espalhamento
$S(q)$ -	Fator de estrutura
r -	Centro de gotícula de referência
B -	Espalhamento incoerente
P_m -	Densidade do comprimento de espalhamento da micela
P_s -	Densidade do comprimento de espalhamento do solvente
q -	Módulo do vetor de espalhamento
v -	Volume da partícula
R -	Raio da base do cilindro
d -	Densidade do cilindro
H -	Altura do cilindro
$\Delta\beta$ -	Diferença de densidade eletrônica
β_{core} -	Densidade do comprimento de espalhamento do caroço
β_{shell} -	Densidade do comprimento de espalhamento da casca
$\beta_{Solvente}$ -	Densidade do comprimento de espalhamento do solvente
ρ -	Densidade eletrônica
N_e -	Número de avogadro
$N_{e_{core}}$ -	Número de elétrons no core
Th -	Raio de Thomson
M_{core} -	Peso molecular

ε -	Razão do comprimento ao longo dos eixos x e z
a -	Comprimento ao longo dos eixos x
I_{corr} -	Corrente de corrosão
$I_{anódico}$ -	Corrente anódica
$I_{catódico}$ -	Corrente catódica
E_{corr} -	Potencial de corrosão
β_a -	Constante anódica
β_c -	Constante catódica
E_{corr} -	Potencial de corrosão
OCP-	Potencial de circuito aberto
SF-	Separação de fase
EM-	Emulsão

1. INTRODUÇÃO

Por volta de 6000 a. C a relação entre o homem e os materiais se configurou de maneira significativa e importante. O homem descobriu que era possível fazer objetos com metais, sendo o cobre o primeiro metal a ser utilizado junto a arsênio (em pequena quantidade) e estanho obtendo o bronze, utilizado para fazer armas mais poderosas. Esse período é conhecido por idade dos metais, majoritariamente caracterizada pela substituição das ferramentas de pedra pelas de metal (Figura 1) [1-2].

Figura 1 – Primeiros materiais feitos de metais utilizados pelo homem. **Fonte:** <http://www.pinterest.com>; estudopratico.com.br.



Apesar do ganho de qualidade de vida promovido pelo aperfeiçoamento de instrumentos metálicos, o homem precisou aprender a lidar com um problema que ficou conhecido por corrosão. Até hoje a corrosão causa danos nos mais diversos tipos de materiais, pois provoca a degradação de estruturas metálicas pela ação física, química ou eletroquímica, o que prejudica as mais variadas atividades industriais, tais como a indústria química e petrolífera, assim como em diversos meios de transportes como aéreo, ferroviário, metroviário, marítimo e rodoviário [3-4].

A corrosão eletroquímica é normalmente a que mais ocorre na estrutura de materiais, sendo os íons cloreto os principais agentes causadores desse processo [5-6]. Pesquisas têm sido desenvolvidas no sentido de reduzir

os efeitos da corrosão e dentre os processos e métodos utilizados, podemos citar a utilização de sistemas microemulsionados (SME). Os SME agem sobre o metal por adsorção formando um filme superficial na superfície metálica, promovendo um menor contato do meio corrosivo com a superfície metálica [7-8].

As microemulsões (ME) podem ser obtidas por meio da micibilização de gotículas de água e óleo, líquidos imiscíveis, que com adição de um tensoativo e em alguns casos com um cotensoativo podem formar um sistema homogêneo visualmente. Estes sistemas apresentam um tamanho de partícula compreendendo uma faixa de 5 a 140 nm [9-12].

Os tensoativos são substâncias naturais ou sintéticas de natureza anfifílica caracterizada pela presença de uma cabeça polar (hidrofílica) e uma cauda apolar (hidrofóbica). Estas moléculas possuem a capacidade de se agregar espontaneamente e quando se aproximam de uma faixa de 1 a 100 nm formam as chamadas micelas [13]. Devido a sua dupla capacidade de agregação, podem se ligar a interfaces aquosas e oleosas diminuindo a tensão interfacial dos líquidos promovendo a formação da ME [14-15].

A formulação de ME a partir de óleos e extratos vegetais como os obtidos a partir de *Annonaceas* e sua aplicação como inibidor de corrosão, é um assunto ainda pouco estudado na literatura, porém tem recebido bastante atenção de pesquisadores nos últimos anos [16-17]. Óleos e extratos de plantas são promissores por possuírem baixa toxicidade e baixo custo e por serem produzidos a partir de uma fonte renovável, fazendo com que seja uma alternativa bastante eficaz quando comparada a solventes a base de petróleo. Quando extraídos a partir de folhas, sementes, galhos e frutos possuem componentes como nitrogênio, enxofre e oxigênio que possuem comprovado efeito inibidor [18].

A família *Annonacea* é um grupo de plantas que tem reconhecida importância econômica pela comercialização de seus frutos e produção de uma boa quantidade de óleos e extratos. As suas sementes possuem uma grande quantidade de óleo, que viabilizam sua utilização para formulação de SME [19].

O óleo vegetal utilizado neste trabalho foi obtido das sementes da *A. muricata* (*Am*), conhecida popularmente por graviola, fruta-do-conde, ATA, araticum-do-grande, coração-de-rainha e condessa [20]. Essa fruta produz uma grande quantidade de sementes, que geralmente são descartadas, uma vez, que apenas a parte carnosa da fruta tem sido aproveitada pela população.

Neste contexto, o trabalho tem como objetivo principal preparar e caracterizar ME formuladas a partir do óleo de *A. muricata* como fase oleosa utilizando o próprio meio corrosivo (NaCl com concentração de 3,5%) como fase aquosa, tendo o Tween 80 ou polissorbato-80 (monooleato de polioxietileno-sorbitano-20) como tensoativo e etanol como cotensoativo. Técnicas como o espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS) e reologia foram utilizados para estudar a estrutura dos sistemas. A eficiência como inibidor de corrosão foi avaliada por meio de ensaios eletroquímicos por extrapolação das curvas de Tafel. A liga metálica estudada foi o aço AISI 4142 usada em poços de petróleo como haste de bombeio.

1.1 Corrosão

Nos primórdios da humanidade o homem era um ser primitivo e caçador. Devido à necessidade de se alimentar o homem começou a desenvolver instrumentos que pudessem auxiliá-lo em sua busca por alimento.

Os primeiros materiais feitos pelo homem eram feitos de pedra e não tinham a precisão dos que são utilizados atualmente. A descoberta dos metais, e a utilização como instrumentos de caça e guerra, proporcionaram ao homem uma maior qualidade de vida.

Mas com o passar do tempo o homem percebeu que suas ferramentas começaram a se desgastar naturalmente, descobrindo o que ficou conhecido como corrosão. A corrosão pode ser entendida como a interação de um material com um meio considerado agressivo, resultando em sua degradação (Figura 2) [4, 21].

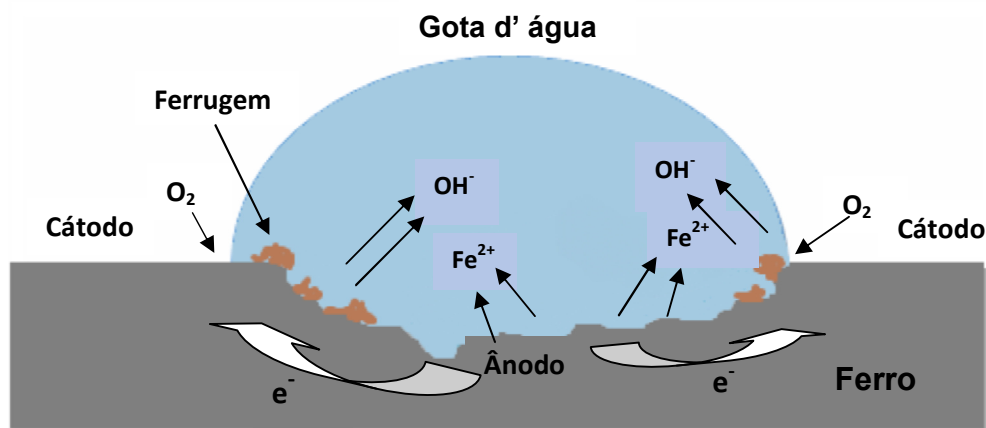
Figura 2 – Estruturas metálicas (parafusos) corroídas devido à exposição à atmosfera. **Fonte:** <http://www.quimipar.net>.



Outro tipo de corrosão muito freqüente é a eletroquímica que ocorre devido à presença de substâncias não-metálicas como O_2 , H_2S , CO_2 , íons Cl^- e

água, que promovem reações na superfície metálica promovendo o processo corrosivo (Figura 3) [22-23].

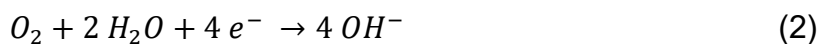
Figura 3 – Ilustração das etapas de corrosão do ferro. **Fonte:** Adaptação de Wolyneec, S. (2003) [24].



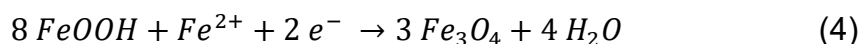
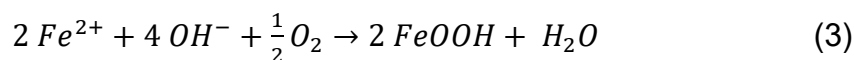
O metal quando exposto a um meio considerado agressivo sofre o chamado processo de corrosão, saindo da sua forma metálica liberando íons para o meio como pode ser expresso em (1 e 2):

Entre as reações envolvidas pode-se evidenciar a formação de íons ferrosos, assim como uma reação do tipo anódica ou de oxidação. A presença de íon hidroxila a partir do oxigênio dissolvido na solução promove a formação de uma reação do tipo catódica.

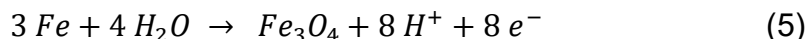
Com isso as duas semi-reações ocorrem simultaneamente no metal, caracterizando uma reação de natureza eletroquímica na superfície metálica.



Entre outras observações feitas em relação ao metal, a formação de um produto marrom pode ser evidenciada. Esse produto final também conhecido por ferrugem é formado através de várias reações como pode ser visto nas equações (3 e 4):



A formação da ferrugem é resultado da reação entre o íon ferroso da parte anódica, com a hidroxila da parte catódica promovendo a corrosão. Na superfície do metal, o aumento da quantidade de hidroxilas promove um aumento no pH, criando uma condição favorável para formação de uma película de óxidos, que promove a chamada passivação, como pode ser descrito na equação (5):



Várias indústrias que utilizam metais de maneira direta em suas atividades, têm sido bastante prejudicadas com a ação de processos corrosivos, causando desgastes e modificações estruturais e consequentemente danos financeiros.

Desde o início do século XII, o homem passou a entender que era necessário se ter o conhecimento de metodologias que pudessem exercer proteção contra sistemas corrosivos. Surgem então os chamados revestimentos, que promovem uma proteção a superfície até então exposta ao meio agressivo proporcionando menores prejuízos a essa estrutura [25].

Com as observações feitas por Michael Faraday no século XIX em relação à resistência a corrosão pela adição de Cromo ao Ferro, foi possível ampliar o conhecimento relacionado à proteção contra a corrosão. Os principais meios causadores de corrosão em instalações industriais (originários de Fe ou aço) são os íons cloreto presentes no meio. Um exemplo significativo pode ser dado na indústria de óleos, onde a corrosão em oleodutos é desencadeada por elevados teores de salinidade, que proporcionam maior deterioração das estruturas [26].

Desta forma tornou-se necessário o desenvolvimento de diferentes técnicas anticorrosivas, tais como o aumento da resistência a corrosão por adição ao aço de elementos de liga como cromo e níquel [7, 27, 28], o uso de revestimento como tintas específicas ou até mesmo anodos de sacrifício e agentes inibidores a base de antioxidantes [29].

1.2 Inibidores

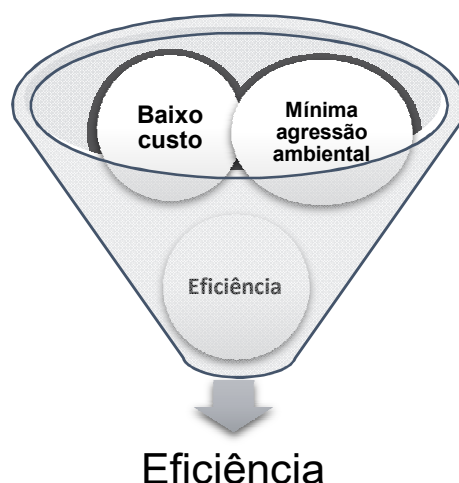
Historicamente após a descoberta dos metais, o homem acabou sendo obrigado a desenvolver estratégias que pudessem minimizar os efeitos causados pelo processo de corrosão na superfície dos metais que utilizava. Surgem então os chamados inibidores de corrosão, que têm por função proteger o metal de sua deterioração [30].

Estudos têm sido desenvolvidos no sentido de reduzir os efeitos causados pelos processos de corrosão [31]. Desde o uso de inibidores anticorrosivos tradicionais altamente danosos ao meio ambiente como os que utilizam chumbo e cromo que contaminam o solo, até os que usam matéria prima ecologicamente amigável para combater os processos corrosivos [32]. Acredita-se que vários compostos a base de metais pesados quando jogados no solo representam um grande risco para saúde humana, podendo causar diversos distúrbios ao homem através da contaminação da água e alimentos. Assim a substituição destes compostos por outros menos agressivos podem ser uma boa alternativa de redução dos efeitos causados por esses metais [33].

A adição de inibidores no meio corrosivo objetiva amenizar o desenvolvimento de reações corrosivas e é uma alternativa de controle das taxas de corrosão. Os inibidores de corrosão agem formando uma barreira na superfície do material de modo que ocorre a diminuição na taxa de corrosão tendo como principal consequência a proteção contra a corrosão [34-35].

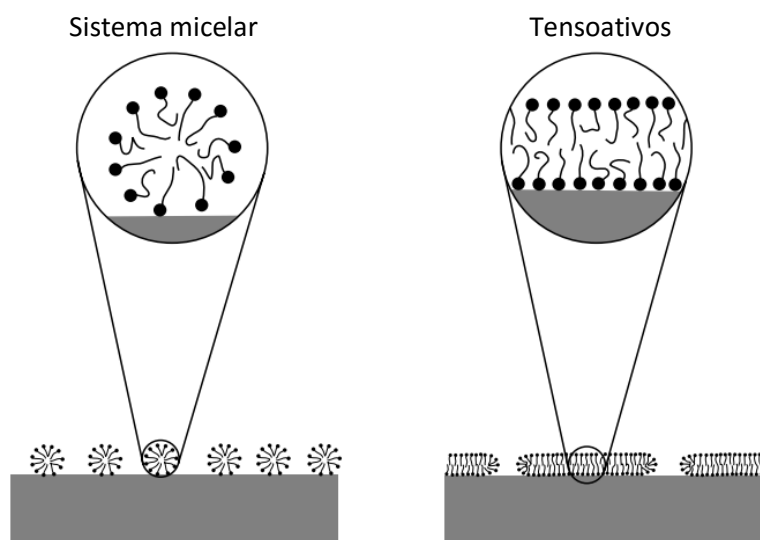
Para escolha de um inibidor de corrosão alguns aspectos podem ser levados em consideração como baixo custo, eficiência e facilidade em sua formulação. A preocupação pela utilização de um inibidor que venha agredir o mínimo possível ao meio ambiente também deve ser visto com uma ótica diferente pelos que pensam em desenvolver inibidores corrosivos (Figura 4) [36].

Figura 4 – Características que viabilizam a utilização de um inibidor.

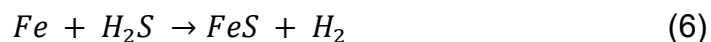


Normalmente inibidores são usadas em pequenas quantidades para reduzir os efeitos da corrosão. Dois tipos principais de inibidores se destacam: os orgânicos que agem na superfície do metal por adsorção formando uma monocamada e diminuindo o contato do meio corrosivo com a estrutura metálica (Figura 5), e os inibidores considerados inorgânicos que estimulam a formação de uma camada passivadora (equação 5) sobre o metal protegendo contra a deterioração da estrutura pela influência do meio corrosivo [31, 37-39].

Figura 5 – Processo de adsorção de micelas e tensoativos na superfície metálica [39].



A ação do ácido (sulfeto de hidrogênio) sobre a superfície do metal provoca a formação de uma película na superfície metálica protegendo o metal, como pode ser descrita em (6):



O uso de inibidores naturais com base em vegetais merece destaque por proporcionar a utilização de um produto totalmente compatível com o ambiente, não apresentando toxicidade, além de ser ecologicamente adequado para substituir metodologias que afetam diretamente o meio ambiente.

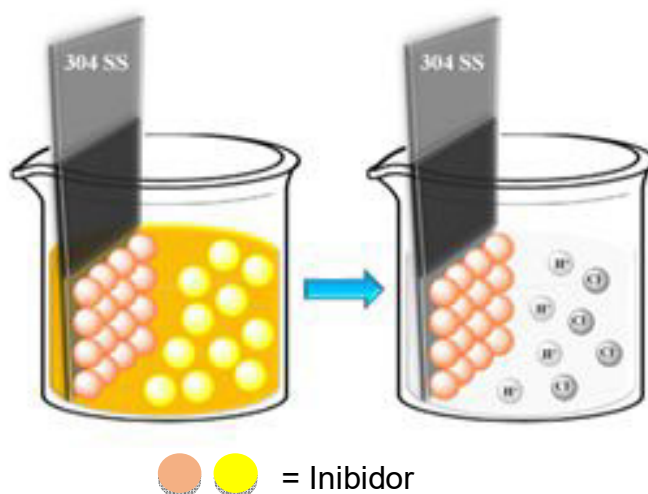
1.3 Inibidores Vegetais

Nos últimos anos várias pesquisas têm sido desenvolvidas a partir da utilização de inibidores orgânicos obtidos de vegetais visando sua aplicação em processos corrosivos. Desde o uso de extratos [40,41], sementes [42], folhas [43], bagaços [44] ou até o uso de óleos [45,46], todos estes produtos têm apresentado altas eficiências no processo de inibição a corrosão.

A justificativa para utilização de inibidores orgânicos provenientes de vegetais está embasada no fato de que seus produtos apresentam baixo custo, sendo também biodegradáveis e amigáveis para o meio ambiente [47].

De acordo com a literatura, inibidores vegetais possuem uma série de componentes químicos como carboxilas, carbonilas e hidroxilas que podem se ligar a superfície metálica formando uma barreira contra a corrosão de modo a provocar uma diminuição das taxas de corrosão [48]. A ação destes inibidores ocorre devido a uma forte adsorção sobre a superfície metálica. Kurniawan (2015) demonstra em um de seus trabalhos o processo de adsorção de um inibidor produzido a partir sementes de pimenta vermelha (*Capsicum annum* L.) no aço inoxidável 304 SS como inibidor de corrosão [49]. A Figura 6 ilustra de maneira adequada a ação do inibidor sobre a superfície do metal, proporcionando a formação de uma camada que impede o contato dos íons do meio corrosivo com a superfície do metal.

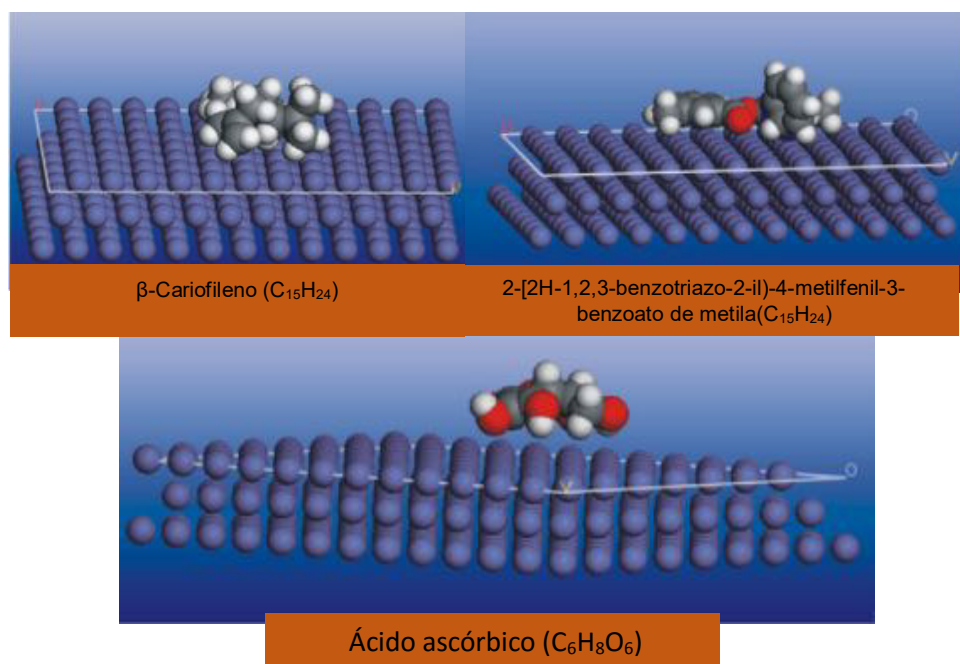
Figura 6 – Adsorção do inibidor na superfície do aço inoxidável 304 SS. **Fonte:** Kurniawan, F. (2015) [49].



Através de levantamentos feitos na literatura é possível observar que vários autores têm feito uso de inibidores com base em vegetais nos processos corrosivos. Muthukrishnan *et al* (2013), utiliza o extrato das folhas de *Lannea coromandelica* para inibir a corrosão do aço em uma solução de H_2SO_4 1M e observou que o processo de adsorção ocorrido na superfície metálica promoveu a inibição a corrosão [50].

Já Oguzie *et al* (2010), utiliza o extrato das folhas secas e moídas da *Dacryodis edulis* para inibir a corrosão do aço carbono em soluções de HCl 1M e H_2SO_4 0,5M, e realiza simulações moleculares dinâmicas para deduzir o processo de adsorção (Figura 7). Neste trabalho é atribuído a componentes como alcaloides, ácidos carboxílicos, cetonas, e álcoois a inibição, sendo que esses componentes podem reagir com íons Fe^{2+} gerados na superfície do metal corroído, formando organometálicos [51].

Figura 7 – Simulação computacional do processo de adsorção em superfície metálica. **Fonte:** Oguzie, E. E (2010) [51].



Logo o uso de inibidores vegetais torna-se uma ferramenta viável nos processos corrosivos, não apenas pelo baixo custo e grande disponibilidade de matéria, mas pelo fato de possuírem uma variedade de compostos orgânicos como alcalóides, taninos, aminoácidos e proteínas que servem como uma alternativa para substituição de compostos tóxicos e perigosos, adsorvendo-se na superfície metálica, proporcionando a formação de finas camadas protetoras, bloqueando assim a interação com a solução agressiva.

1.4 Inibidores formulados por *Annonaceas*

O uso de plantas como as da família *Annonaceae* a partir de seus constituintes naturais têm tido um aumento muito grande em diversos países. Esse grupo compreende um acervo com cerca de 135 gêneros e 2.500 espécies nativas de regiões tropicais e subtropicais como Américas do Norte e Sul, Índia, Malásia e Nigéria [52-54].

O gênero *Annona* se torna muito importante quando se refere a sua capacidade de produzir frutos, que são comercializados e utilizados no preparo de sucos usados pela população, assim como na etnomedicina para o tratamento de doenças humanas como a dengue [55], diabetes [56] e Chikungunya [57].

A *Annona muricata* L. é mais popularmente conhecida por graviola, sua árvore atinge de 5-8 metros, sendo caracterizada por folhas verdes escuras e frutos de diâmetro entre 15-20 cm com formato de coração (Figura 8). Pode também ser considerada uma planta perene e frutífera, onde folhas, frutos, cascas do tronco e raízes tem sido muito utilizados na medicina [58].

Vários estudos presentes na literatura comprovam a real ação antiinflamatória [59], antinseticida, antioxidante [60], antidiabética [61] das diferentes partes da *Annona muricata* L. Moghadamtousi *et al* em um de seus trabalhos mostra que através do extrato das folhas de *Annona muricata* L. é possível induzir a apoptose em células do cólon do intestino e pulmão para combater seus respectivos cânceres [62]. Já em outro trabalho foi possível observar que uma paciente com câncer de mama utilizou as folhas secas cozidas de *Annona muricata* L. durante duas semanas para o tratamento de sua doença e até o momento a doença se mostra estabilizada e não foram observados efeitos colaterais [63].

Agbai *et al.* (2015) utilizou a *Annona muricata* L. em testes com ratos apresentando uma promissora ação contra a diabetes do tipo mellitus. O mecanismo de ação do extrato proporciona um aumento indireto na produção de insulina e antioxidantes endógenos, comprovando a sua forte aplicação fitoterápica no combate a esse tipo de diabetes [64].

Como já relatado está *Annonaceae* possui uma diversa aplicabilidade, desde a ação inseticida até ao controle de doenças humanas. Todas as suas partes têm sido bem aproveitadas em diversas ações. Seus frutos possuem potássio, cálcio, sódio, cobre, ferro e manganês que são considerados nutrientes importantes para uma boa alimentação. Porém as sementes da graviola ainda possuem pouco uso. A utilização das sementes se torna uma

ferramenta de grande importância pelo fato destas sementes em sua maioria serem descartadas pela população [65].

A graviola é conhecida pela sua capacidade de produzir uma grande quantidade de sementes, o óleo das sementes do grupo das *annonaceas* apresenta entre seus principais constituintes químicos, diversos compostos da classe dos metabólitos secundários tendo destaque os alcaloides, flavonoides, terpenos, taninos, fenóis e as acetogeninas como a constituinte majoritária [66-68].

Figura 8 – (A) Sementes; (B) *Annona muricata* L.; (C) Parte carnososa; (D) Folhas. **Fonte:** <http://www.formasaudavel.com.br/graviola/>.

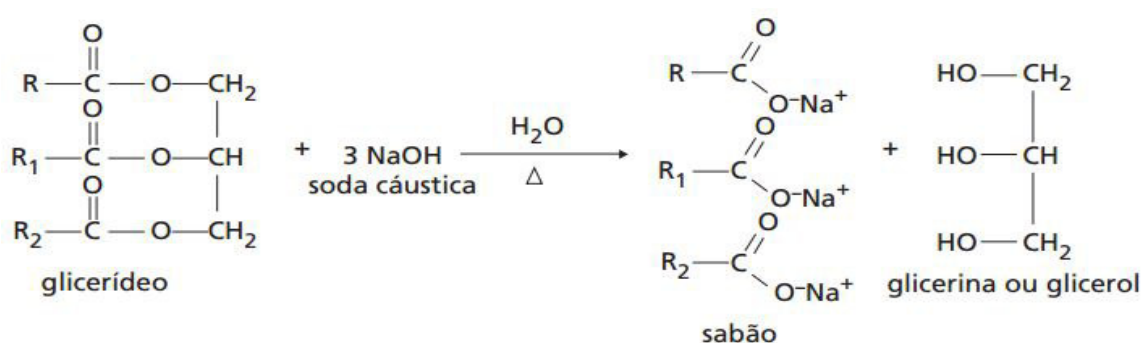


Devido à grande capacidade de produzir sementes e óleo, assim como sua comprovada ação antioxidante, torna-se bastante viável um estudo sobre seu uso como um possível inibidor de corrosão através da utilização do óleo da *Annona muricata* L. pelo fato de vários trabalhos evidenciarem que o uso de extratos e óleos vegetais apresentarem comprovada ação inibidora, devido à adsorção realizada na superfície do metal por estruturas presentes em extratos e óleos vegetais [69-72].

1.5 Tensoativo como inibidor de corrosão

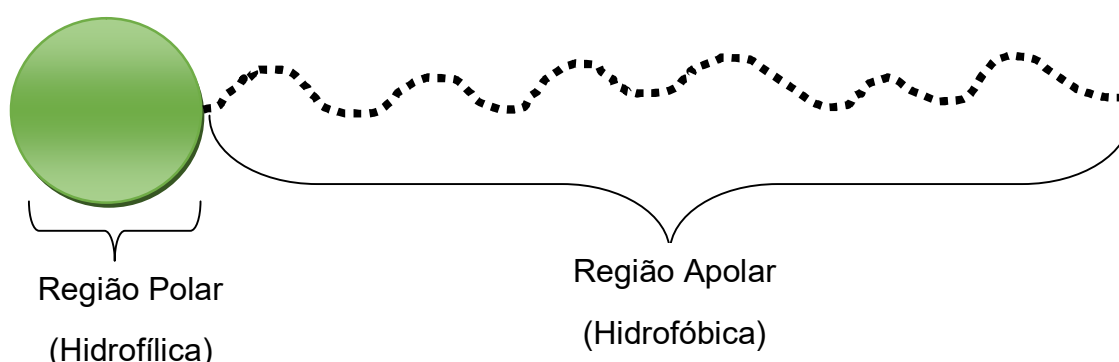
Estudos sobre agentes tensoativos nos últimos anos têm ganhado bastante destaque devido a sua capacidade de incorporar diversos sistemas. Historicamente é relatado que através de reações como a de hidrólise de uma gordura ou óleo em meio básico tem-se por produtos o glicerol e o sabão (Figura 9). Através do estudo da molécula de sabão foram realizadas sínteses de outras moléculas semelhantes originando os chamados tensoativos [73, 74].

Figura 9 – Representação da reação de saponificação de uma triglicéride com soda cáustica, formando três moléculas de sal de ácido graxo (sabão) e glicerina [74].



Os tensoativos possuem uma estrutura dividida principalmente por uma cabeça hidrofílica, possuindo solubilidade em água e grupos funcionais com caráter iônico, e uma cauda lipofílica solúvel em óleo ou gorduras sendo uma cadeia hidrocarbônica (Figura 10). A solubilidade em água dos tensoativos depende tanto do tamanho da parte lipofílica como do tamanho da cabeça da parte hidrofílica, sendo que solubilidade decresce com o aumento da cadeia lipofílica [75].

Figura 10 – Representação geral da estrutura de um tensoativo.



É importante ressaltar que a carga da cabeça do tensoativo também pode interferir na solubilidade no meio aquoso. Um exemplo clássico desse processo ocorre com os tensoativos etoxilados não-iônicos.

Os tensoativos podem ser classificados em iônicos (catiônicos e aniônicos) [76], não iônicos [77] ou anfóteros [78] (Figura 11), ou podem também ser classificados pelo balanço hidrofílico-lipofílico (HLB), que é responsável por garantir a solubilidade do tensoativo em água, assim como quantificar em uma escala de 0 (totalmente lipofílico) a 20 (totalmente hidrofílico) o que indica a aplicação do tensoativo (Tabela 1) [79, 80].

Figura 11 – Classificação dos tensoativos em relação ao tipo de interação.

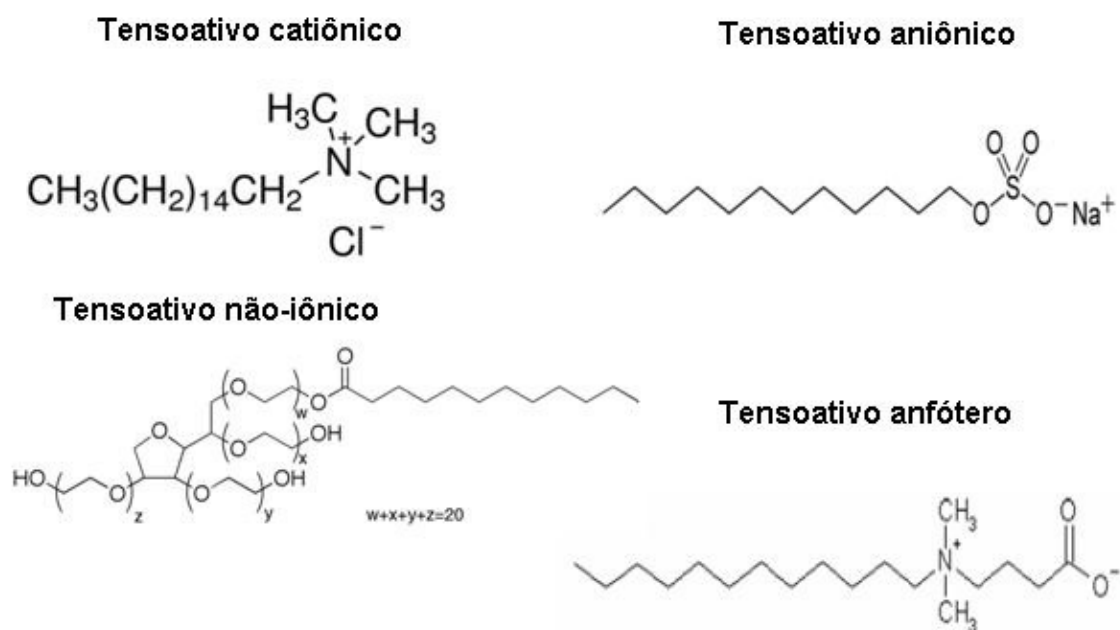
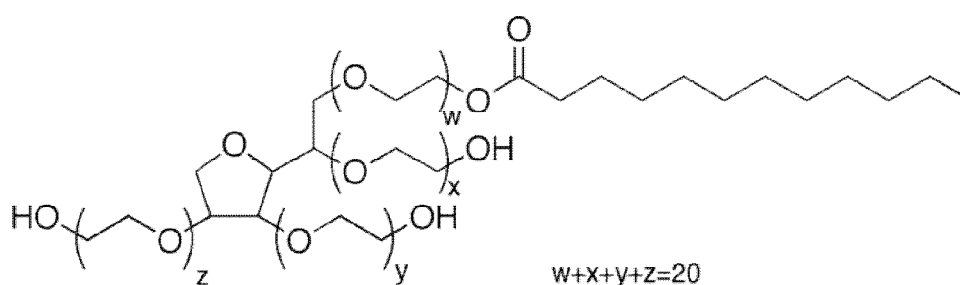


Tabela 1 – Aplicação do tensoativo conforme o valor de HLB.

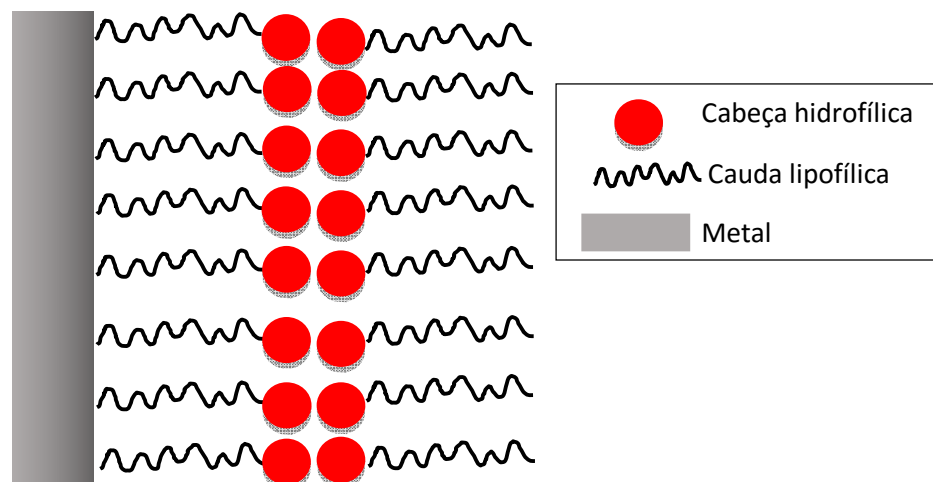
Valor de HLB	Aplicação
3-6	Emulsão água/óleo
7-9	Umectantes
8-18	Emulsão óleo/água
11-15	Detergentes
15-18	Solventes

O Tween 80 ou polissorbato-80 (monooleato de polioxietileno-sorbitano-20) é um tensoativo não iônico derivado de ésteres de sorbitanos muito utilizado na indústria farmacêutica para liberação controlada de fármacos e composto principalmente por ácido oléico (Figura 12) [81]. Sua utilização se torna bastante promissora pelo fato de ter a capacidade de estabilizar diversos sistemas [82, 83].

Figura 12– Representação geral da estrutura molecular do Tween 80 [83].

Entre outras aplicações para os tensoativos, tornam-se bem interessantes sua aplicação como inibidor de corrosão, devido a sua capacidade de interação com estruturas polares e apolares, podendo se adsorver na superfície metálica modificando a energia interfacial e proporcionando a formação de uma camada impedindo o processo de corrosão (Figura 13) [84].

Figura 13 – Figura ilustrativa da formação de uma camada de tensoativo na superfície metálica [85].



Trabalhos inovadores que tem por base o uso de tensoativos no controle dos processos de corrosão tem apresentado resultados bastante significativos no que se refere à eficiência de inibição a corrosão metálica. Assim, entre alguns dos objetivos desta investigação temos o de obter SME estabilizados por tensoativos, aplicados a processos corrosivos.

1.6 Microemulsão como inibidor de corrosão

Normalmente microestruturas como tensoativos se auto-organizam, saindo de sua forma monomérica para um agregado, com o objetivo de obter uma maior estabilidade termodinâmica. A organização dessas estruturas pode evidenciar a formação de diversos sistemas, aonde se destaca as microemulsões [86].

As microemulsões são geralmente formadas pela micibilização de uma fase hidrofílica e outra lipofílica, estabilizada por um filme de tensoativos localizado na interface óleo/água (O/A) (Figura 14). Algumas microemulsões necessitam do auxílio dos chamados cotensoativos, aonde normalmente são utilizados álcoois de cadeia intermediária como o butanol, que proporcionará uma redução máxima na tensão interfacial promovendo uma diminuição no

tamanho da fase interna da gotícula e facilitando a solubilização do tensoativo no meio [87, 88].

Os primeiros a caracterizar esses sistemas foram Hoar e Schulman em 1943, definindo como um sistema transparente, isotrópico e termodinamicamente estável [89].

Atualmente estes sistemas têm sido bastante estudados e usados principalmente pela indústria farmacêutica. A justificativa para seu uso está em sua característica de incorporar (encapsular) diferentes substâncias para liberação controlada no corpo [90]. Dantas *et al* (2003) também faz uso dos chamados sistemas microemulsionados obtido a partir de um óleo vegetal de coco para extrair metais pesados obtendo bons resultados [91].

As ME são consideradas de fácil formulação, boa estabilidade e pouca toxicidade quando comparado a outras metodologias que agredem o meio ambiente assim como sua capacidade de interagir em interfaces permite utilizá-los como bons inibidores de corrosão que o objetivo principal deste trabalho [92].

Para um grupo de agregados se tornar estável termodinamicamente formando uma microemulsão é necessário que a energia livre de Gibbs adquira valores próximos de zero (equação 7) [93].

$$\Delta G = \gamma_i \cdot \Delta A \quad (7)$$

Sendo ΔG a energia livre de Gibbs, ΔA a mudança da área interfacial e γ_i a tensão interfacial, sendo que essa tensão reduz promovendo a diminuição na energia livre. Quando o valor da tensão interfacial se tornar próximo de zero a energia de Gibbs também tenderá a zero e o sistema microemulsionado se formará espontaneamente [93].

De acordo com a Tabela 2 estes agregados podem apresentar algumas diferenças em relação ao seu tamanho de partícula, fazendo com que seja possível diferenciar sistemas micelares, microemulsionados e emulsões.

Tabela 2 – Características quantitativas e qualitativas que diferenciam os agregados.

Agregado	Diâmetro (Å)	Aparência visual
Micela	35-75	Transparente
Microemulsão	100-200	Transparente
Emulsão	2000-100000	Opaca/esbranquiçada

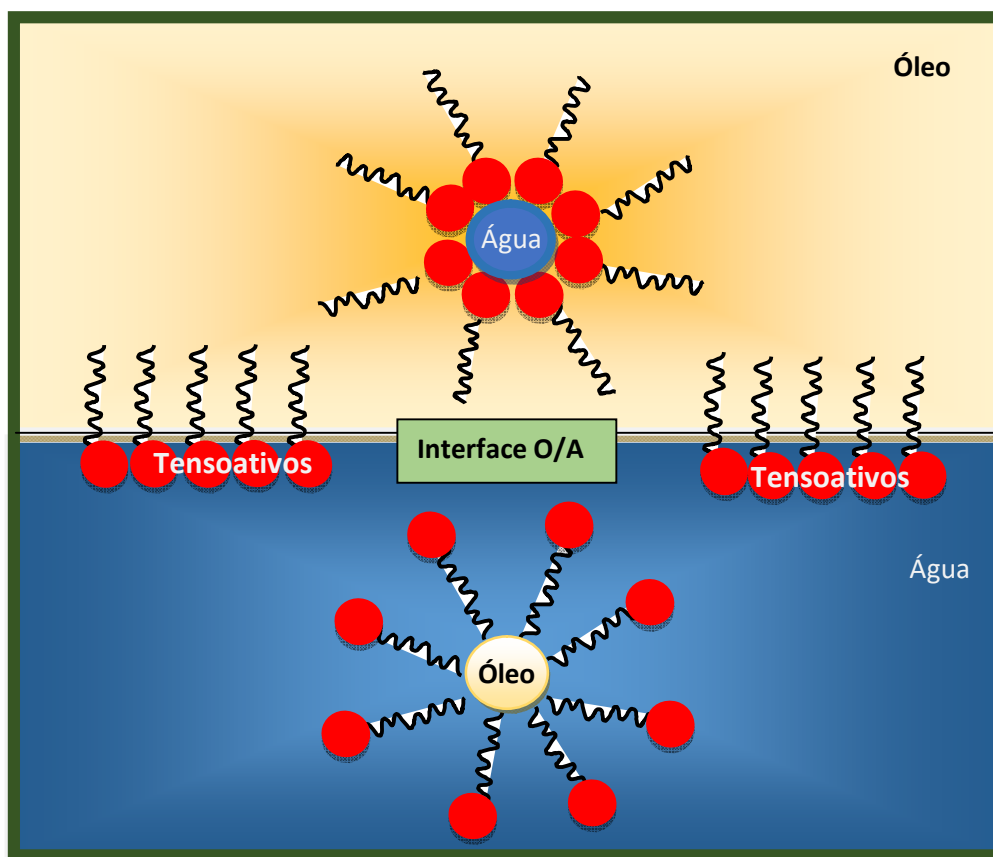
É possível atribuir diferenças entre a microemulsão e a emulsão. As ME são sistemas que apresentam uma tensão interfacial muito baixa (pré-requisito para formação do sistema) quando comparada aos sistemas emulsionados fazendo como que possam se formar espontaneamente, este aspecto ocasiona um tamanho de partícula não visto a olho nu dando ao sistema uma aparência transparente [10].

Já as emulsões para serem formadas necessitam de agitação mecânica, estes sistemas possuem alta tensão interfacial tendo por consequência um sistema instável termodinamicamente com partículas grandes proporcionando um aspecto leitoso [10].

As microemulsões podem ser classificadas de vários tipos de acordo com as propriedades físico-químicas de seus componentes. Quando a quantidade de fase oleosa é predominante em relação à fase aquosa, ocorre a formação do SME do tipo água em óleo (A/O) (parte superior da Figura 14). Essas ME apresentam sua parte hidrofílica direcionada a água devido a sua polaridade e sua cauda lipofílica direcionada a fase oleosa [94].

Outro comportamento observado é quando a fase aquosa é predominante em comparação a fase oleosa, promovendo a formação do SME do tipo óleo/água (O/A) (parte inferior da Figura 14). Essas ME apresentam sua parte lipofílica direcionada ao óleo em menor quantidade e sua cabeça hidrofílica direcionada a fase aquosa predominante [94].

Figura 14 – Formação de dois diferentes tipos de sistemas microemulsionados em uma interface óleo/água.



Na interface óleo/água pode ocorrer a inversão das fases, podendo transformar-se em um sistema O/A ou vice-versa. Durante a transição o sistema torna-se anisotrópico, caracterizado pela aparição de um gel viscoelástico opaco, que retoma sua aparência isotrópica após a inversão. Sistemas que apresentam esse comportamento são denominados bicontínuos.

A utilização de fases oleosas ou de outros componentes da mistura que venham agredir o meio ambiente é algo que deve ser reavaliado. A substituição por compostos menos agressivos que possam inibir a corrosão com a mesma eficácia das que ofendem se tornaria uma solução viável.

Assim a substituição de fases oleosas danosas ao ambiente por meios alternativos como o uso de extratos e óleos vegetais poderá ser de grande valia para os processos relacionados à inibição corrosiva.

2 Caracterizações físico-químicas

Para se ter um conhecimento mais apropriado em relação aos sistemas microemulsionados é de suma importância a escolha de técnicas que elucidem os aspectos estruturais e suas propriedades. Técnicas como a de espalhamento de raios X a baixos ângulos (SAXS) e reologia [95] para auxiliar na caracterização estrutural [96], curvas de polarização eletroquímica para determinação da inibição corrosiva [97] podem ser muito bem utilizados para caracterização de materiais.

2.1 Reologia

A definição para reologia deriva da palavra grega Rheologos, que é originária da junção entre rheo (escoar) e logos (estudo), tendo por resultado a ciência que estuda o escoamento e a deformação da matéria por meio da análise do comportamento da resposta do material quando submetido a taxas de deformação e tensão [98, 99].

Esta definição foi proposta pela primeira vez pelo professor Bingham, sendo aceita em 1929 quando a Sociedade Americana de Reologia foi fundada [100].

Os materiais em sua maioria se encontram em uma faixa de comportamento que vai de um sólido a um líquido. Quando sólidos são submetidos a determinadas deformações, sua resposta é considerada puramente elástica, como ocorre em uma mola (Figura 15) [101]. Na equação 8 é possível representar esse tipo de comportamento:

Figura 15 – Representação de uma mola (sólido Hookeano) e de um líquido Newtoniano (êmbolo).



$$\sigma = G\Upsilon \quad (8)$$

Onde σ é tensão na mola ($\sigma = F/A$), G é constante de Lamé (módulo de elasticidade) e Υ a deformação do material ($\frac{dx}{dy_0}$) obtendo assim o chamado sólido Hookeano [102].

Já os fluidos podem ser classificados quanto à relação entre a taxa e a tensão de cisalhamento. Podem ser de dois tipos: os Newtonianos, onde a relação entre a taxa de cisalhamento e a taxa de deformação é constante, caracterizada por uma linha reta que passa pela origem e por interações que ocorrem apenas por atritos mecânicos fazendo com que o nível energético de interação entre as partículas se aproxime ao nível de quebra das ligações de hidrogênio do líquido (equação 9) e os não Newtonianos a viscosidade varia de acordo com a taxa de cisalhamento aplicada no material [102].

$$\sigma = \eta \dot{\gamma} \quad (\text{Lei de Newton}) \quad (9)$$

Onde σ é tensão de cisalhamento ($\sigma = F/A$), η é a viscosidade, e $\dot{\gamma}$ é a taxa de cisalhamento que pode ser expressa por:

$$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt} \quad (10)$$

O conhecimento do tipo de comportamento e resposta que o material pode oferecer é importante para uma melhor compreensão estrutural do

sistema, sendo também justificada para prever não só o comportamento, mas a estabilidade física e química do material.

2.2 Espalhamento de raios X a baixo ângulo

A técnica de espalhamento de raios X a baixo ângulo-SAXS é bastante utilizada para estudar sistemas coloidais micelares ou microemulsionados, quando se refere a informações sobre interações, tamanho, forma e estrutura das partículas [103].

As microemulsões são sistemas que possuem uma série de propriedades físico-químicas que as caracterizam, como anisotropia, polidispersidade e isotropia óptica [104, 105], sendo que matematicamente é possível expressar a intensidade de espalhamento $I(q)$ para as partículas presentes em tais sistemas como:

$$I(q) = kn_p \langle F^2(q) \rangle \left\{ 1 + 4\pi n_p \int_0^\infty (g(r) - 1) \frac{\sin(qr)}{qr} r^2 dr \right\} = kn_p P(q) S(q) \quad (11)$$

Posto isto, k é uma constante relacionada ao arranjo experimental e n_p é o número da densidade numérica das gotículas, assim como o fator da forma da gotícula espalhadora pode ser calculado por:

$$P(q) = \langle F^2(q) \rangle \quad (12)$$

Onde $F(q)$ é a amplitude do espalhamento e q é o módulo do vetor de espalhamento, que pode ser calculado pela equação:

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin 2\theta \quad (13)$$

Sendo λ o comprimento de onda da radiação incidente e 2θ é o ângulo de espalhamento. O Comprimento de onda de raios-X e a dimensão de partícula possuem uma relação inversa, estando na ordem de 1-2 Å [106].

Para o fator de estrutura da partícula que é a função de interferência entre as gotículas espalhadoras, este pode ser expresso por:

$$S(q) = 1 + 4\pi n_p \int_0^\infty (g(r) - 1) \frac{\sin(qr)}{qr} r^2 dr \quad (14)$$

De modo que $g(r)$ é a função de distribuição radial, relacionada à probabilidade de se encontrar uma gotícula distante de r do centro de uma gotícula de referência [106-108].

Em um dos trabalhos de Joshi *et al.* (2007), é possível através de um modelo matemático atribuir um aumento no tamanho micelar do sistema com o aumento na quantidade do surfactante tween 80 [109], pela equação de dispersão diferencial:

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega} = n(P_m - P_s)V^2[< F(Q^2) > + < F(Q^2) > (S(Q) - 1)] + B \quad (15)$$

Onde, n representa a densidade das micelas, P_m e P_s representam a densidade do comprimento de espalhamento da micela e do solvente, assim como B representa o espalhamento incoerente.

Assim, através de equações e modelos matemáticos aproximados os sistemas microemulsionados podem ser estudados, podendo ser quantificados e qualificados de acordo com importantes informações obtidas, relacionadas a parâmetros de forma e estrutura destes sistemas.

2.3 Modelamento das curvas de SAXS através do modelo casca-carço

Os sistemas microemulsionados e micelares possuem densidade eletrônica não homogênea, de modo que quando se tem curvas de SAXS, é possível através do ajuste de alguns parâmetros, obterem um modelo aproximado de partícula.

Para um sistema do tipo casca-carço cilíndrico é possível notar a presença de alguns parâmetros estruturais importantes, que são n , R , d , H , β_{core} e β_{shell} caracterizados na equação abaixo:

$$SCS(Q) = nV^2 \Delta \beta F(q)^2 \quad (16)$$

Onde o vetor de espalhamento $q = \left(\frac{4\pi}{\lambda}\right) 2\theta$, sendo λ o comprimento de onda da radiação incidente e 2θ o ângulo de espalhamento.

Para o volume de partículas, a equação que mais se adéqua é $V = \pi(R + d)^2 H$, onde R é o raio da base do cilindro, d é o comprimento do cilindro e H é a altura do cilindro.

Para a diferença na densidade do comprimento de espalhamento entre as partículas e o solvente temos que:

$$\Delta\beta F(q)^2 = \int_0^1 \{ [CF_1(q) + CF_2 \frac{q}{CF_3}(q)] \}^2 dx \quad (17)$$

Sendo $CF_{1(q)} = \{4R(\beta_{Core} - \beta_{Shell})J_1 [qR(1 - x^2)^{\frac{1}{2}} \cdot \text{sen}(qH_x/2)] / [q^2 \cdot (1 - x^2)^{\frac{1}{2}}]\}$, $CF_{2(q)} = \{4(R + d)(\beta_{Shell} - \beta_{Solvente})J_1 [q(R + d)(1 - x^2)^{\frac{1}{2}}] \cdot \text{sen}(qH_x/2) / [q^2 \cdot (1 - x^2)^{\frac{1}{2}}]\}$ e $CF_{3(q)} = R^2 H(\beta_{Core} - \beta_{Shell}) + (R + d)H(\beta_{Shell} - \beta_{Solvente})$, sendo J_1 a função de Bessel do 1º grau e β_{core} , β_{shell} e $\beta_{solvente}$, as densidades de comprimento de espalhamento no núcleo (caroço), da casca e do solvente que podem ser expressas por:

$\beta_{core} = (\rho_{core} N_{e_{core}} Th N_a) M_{Core}$, $\beta_{shell} = (\rho_{shell} N_{e_{shell}} Th N_a) M_{Shell}$ e $\beta_{Solvente} = (\rho_{Solvente} N_{e_{Solvente}} Th N_a) M_{Solvente}$, sendo ρ a densidade, Th o raio de Thomson, N_a é o número de avogadro e M_{Core} o peso molecular [110].

Para um sistema do tipo elipsóide alongado, sete parâmetros são observados sendo estes n , a , ε , d , H , β_{core} e β_{shell} e partindo da equação (16), temos que o volume das partículas é $V = \pi\varepsilon(a + d)^2 H$, aonde ε corresponde a razão entre o comprimento ao longo do eixo z , para o comprimento ao longo do eixo x da base do núcleo elíptico e a corresponde o comprimento ao longo do eixo x .

Para a diferença na densidade do comprimento de espalhamento entre as partículas e o solvente do modelo elipsóide temos que:

$$\Delta\beta^2 F(q)^2 = \int_0^1 \int_0^\pi \{ [CF_4(q) + CF_5(q)] / CF_6(q) \}^2 dy dx \quad (18)$$

Sendo:

$$\begin{aligned}
 CF_{4(q)} &= \{4\pi a(\beta_{Core} - \beta_{Shell})J_1[qa[0,5(1 - \varepsilon^2) + 0,5(1 - \varepsilon^2)\cos y]]^{\frac{1}{2}} \sin(q H_x/2) \\
 CF_{5(q)} &= 4\pi(a + d)(\beta_{Shell} - \beta_{Solvente})J_1\{q(a + d)[0,5(1 - \varepsilon^2) + 0,5(1 - \\
 &\varepsilon^2\cos y)]^{\frac{1}{2}} \sin(q H_x/2), \\
 CF_{6(q)} &= [a^2(\beta_{Core} - \beta_{Shell}) + (a + d)^2(\beta_{Shell} - \beta_{Solvente})] \cdot \pi^2 q^2 H_x [0,5(1 - \varepsilon^2) + \\
 &0,5(1 - \varepsilon^2)\cos y]^{\frac{1}{2}}.
 \end{aligned} \tag{19}$$

As densidades de comprimento de espalhamento no núcleo (caroço), da casca e do solvente para o modelo elipsóide podem ser expressas por [110]:

$$\begin{aligned}
 \beta_{Core} &= (\rho_{Core} N_{e_{Core}} Th N_a) / M_{Core} \\
 \beta_{Shell} &= (\rho_{Shell} N_{e_{Shell}} Th N_a) / M_{Shell} \\
 \beta_{Solvente} &= (\rho_{Solvente} N_{e_{Solvente}} Th N_a) / M_{Solvente}
 \end{aligned} \tag{20}$$

Com isso a utilização de modelos matemáticas que possam explicar o modelo aproximado de sistemas coloidais como as microemulsões em estudo, tornam-se ferramentas importantes na caracterização dessas substâncias.

2.4 Medidas eletroquímicas de corrosão

As medidas eletroquímicas são de fundamental importância para o estudo dos processos de corrosão. Os ensaios eletroquímicos são realizados em equipamentos conhecidos como potenciostatos, que controlam a diferença de potencial elétrico entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência na célula eletroquímica (Figura 16 e 17).

Figura 16 – Esquema simplificado do funcionamento do potenciostato.

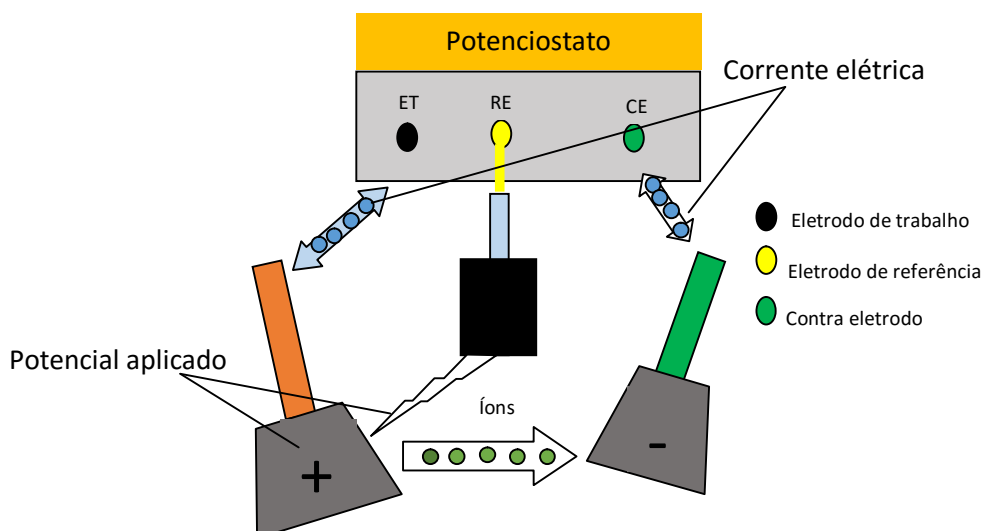
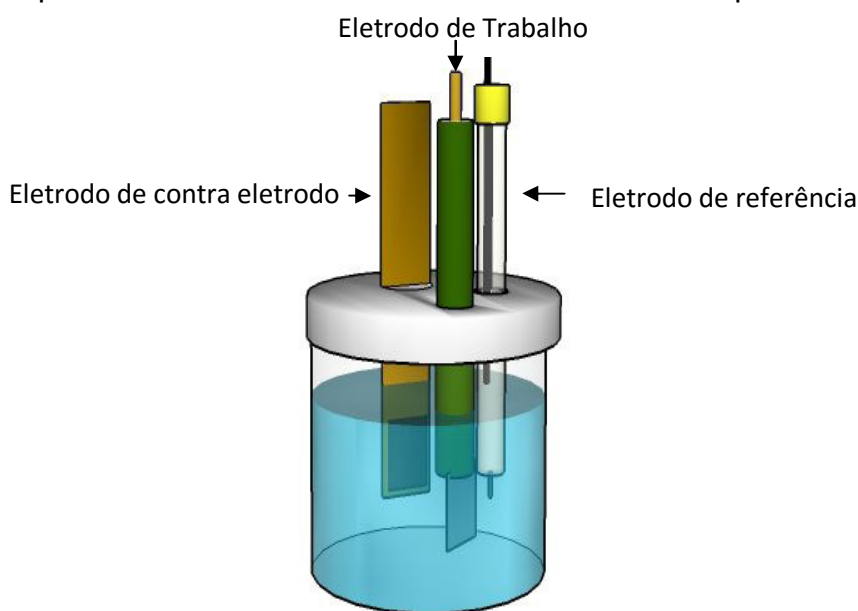


Figura 17 – Esquema da célula eletroquímica que é acoplada ao potenciostato.



Para se obter experimentalmente um controle adequado de potencial de eletrodo é necessário a utilização de um potenciostato, através do qual é possível impor ao eletrodo um potencial com relação ao eletrodo de referência, sendo possível também medir a corrente de polarização. Assim podem-se obter as chamadas curvas de polarização que representam uma relação entre o potencial do eletrodo aplicado e corrente medida no potenciostato [111, 112].

Quando o potenciostato está ligado e conectado à célula eletroquímica através de seus eletrodos iniciam-se as reações de oxidação e redução

promovendo a mudança no potencial de equilíbrio dos eletrodos. Essa diferença de potencial é chamada de polarização. A vantagem de utilizar o método de polarização linear com relação ao método de extrapolação da reta de Tafel é a de aplicar valores de potencial de até 50 mV, e pelo método de extrapolação da reta de Tafel os valores de potencial ultrapassam 200 mV [113, 114].

A utilização de técnicas como a extrapolação das curvas de Tafel podem fornecer informações importantes em relação aos valores da corrente de corrosão (I_{corr}), que pode ser obtida através da extrapolação da curva anódica e catódica de maneira que $I_{anódico} = I_{catódico} = I_{corr}$ está relacionado ao potencial de corrosão (E_{corr}). Empiricamente Tafel considera que:

$$\begin{aligned}\eta_{anódico} &= \beta_a \cdot \text{Log}(I/I_0) \\ \eta_{catódico} &= \beta_c \cdot \text{Log}(I/I_0)\end{aligned}\tag{21}$$

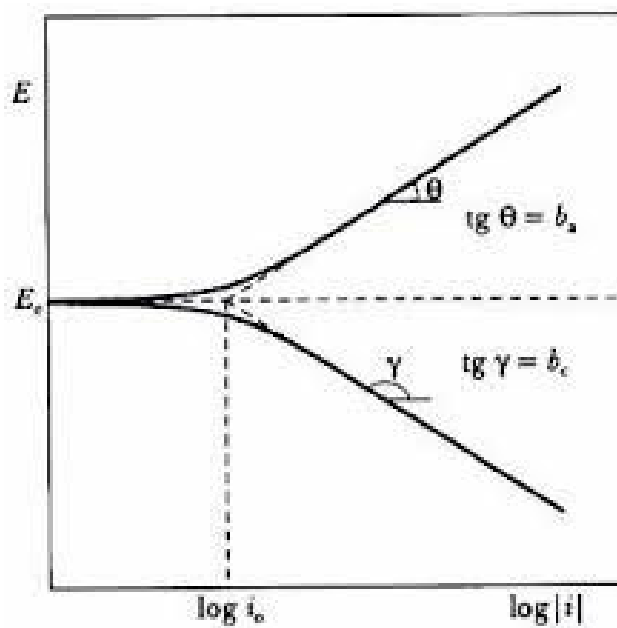
Onde η é a sobrevoltagem, β_a e β_c são as constantes anódica e catódica e I é a densidade de corrente e I_0 é a taxa de corrosão. Na Figura 18 é possível observar as constantes de Tafel representadas por retas lineares sobre a curva de potencial que representam o processo de oxidação e redução (Figura 18). Normalmente as curvas de Tafel são encontradas em uma faixa de potencial de 50 mV [115].

Para obtenção de informações relacionadas à inibição corrosiva é necessário realizar o cálculo da eficiência de inibição. A eficiência de inibição pode ser expressa por:

$$Ef (\%) = \left(\frac{I_{corr,0} - I_{corr,1}}{I_{corr,0}} \right) \cdot 100\% \tag{22}$$

onde $I_{corr,0}$ e $I_{corr,1}$ representam as correntes de corrosão na ausência e presença do inibidor, respectivamente.

Figura 18 – Representação gráfica de uma curva de Tafel [116].



Assim esse método torna-se vantajoso porque além de obter a taxa de corrosão é possível determinar a partir das retas da Tafel os parâmetros β_a e β_c do gráfico.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

Obter e caracterizar SME a partir da utilização de *Annona muricata* L. (fase oleosa) estabilizados por tensoativo (Tween 80) e cotensoativo (etanol), tendo NaCl em uma solução aquosa com concentração de 3,5% como fase aquosa para aplicação como inibidor de corrosão em aço AISI 4142.

3.2 Objetivos Específicos

- ✓ Extrair o óleo a partir das sementes de *Annona muricata* L.;
- ✓ Obter SME a partir dos óleos extraídos da *Annona muricata* L.;
- ✓ Caracterizar a estrutura do SME obtidos por reologia e SAXS;
- ✓ Avaliar a eficiência dos SME como inibidor de corrosão no aço AISI 4142 a partir de ensaios eletroquímicos.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Reagentes e Solventes

- Sementes de *annona muricata* L.;
- Água ultra pura Milli-Q;
- Tween[®] 80 [Monooleato de Polioxietileno (20) Sorbitano, SYNTH[®]];
- Álcool etílico (Etanol, 99,5%, NEON[®]);
- Álcool Metílico (Metanol, NEON[®]);
- Hexano [SYNTH[®]];
- Cloreto de sódio [SYNTH[®]];

4.2 Equipamentos e Acessórios

- Estufa;
- Moinho de facas;
- Aparelho extrator;
- Agitadores magnéticos (GOSTIRRER[®], MARTE[®] e FISATOM[®]);
- Barras magnéticas ou peixinhos;
- Pipetas graduadas de 1,0 a 10,0 mL;
- Pipetadores;
- Béqueres;
- Balões volumétricos;
- Bastões de vidro;
- Provetas;
- Espátulas;
- Balança analítica (BIOPRECISA[®] FA-2104N);
- Potenciostato PGSTAT204 da AUTOLAB;
- Reômetro DHR TA Instruments;
- Rota evaporador.

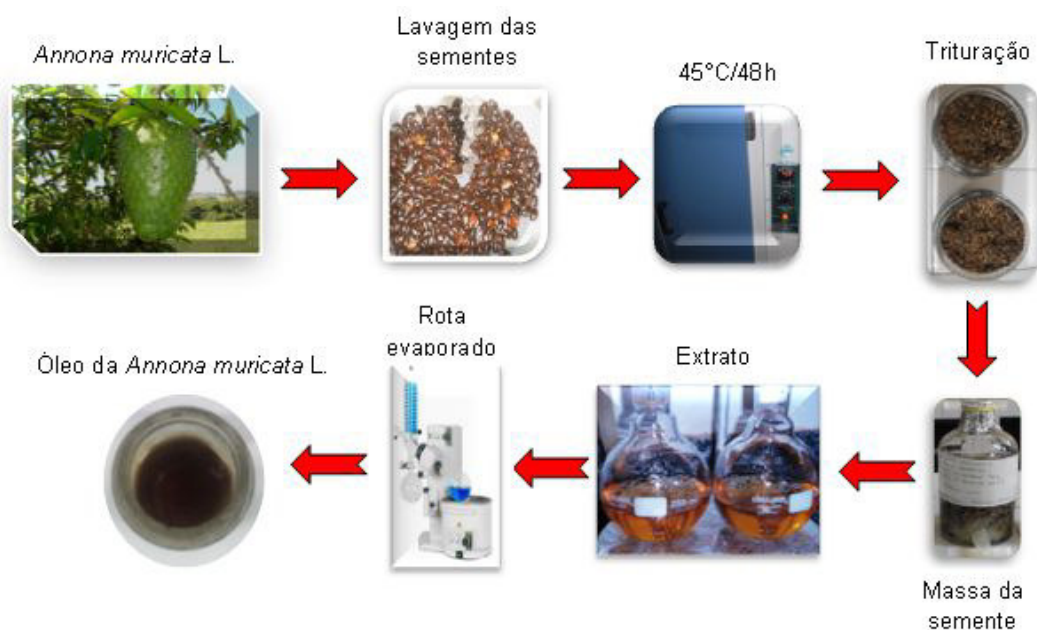
4.3 Obtenção do óleo

As sementes foram obtidas a partir de frutos de *Annona muricata* L. (graviola) colhidas de um sítio na cidade de Arapiraca-AL. As sementes foram lavadas com água corrente e colocadas em uma estufa de ar circulante para secagem à temperatura de 45°C durante 48 horas. Em seguida foram trituradas em liquidificador e 100 gramas do material obtido foram levados a um aparelho extrator, adicionando o solvente hexano até cobrir a massa da semente. A mistura ficou em repouso com solvente durante 48 horas, até ser retirada e colocada em um Rota Evaporador com velocidade de 90 rpm e a temperatura de 40 °C até a eliminação de todo o solvente.

O procedimento foi realizado em quadruplicata para o solvente hexano e metanol. Após a extração com Hexano e retirada do solvente da massa da semente, foi adicionado o solvente metanol. A mistura metanol/massa da semente ficou em repouso com o metanol durante 48 horas, até ser retirada e colocada em um Rota Evaporador para a eliminação de todo o solvente. Depois de obtido, o óleo foi mantido em uma capela durante trinta dias para que os resíduos de solvente no óleo fossem evaporados totalmente. O óleo foi armazenado em frascos de vidro, tampado e colocado em geladeira a uma temperatura de aproximadamente 3°C.

A Figura 19 apresenta o esquema das etapas desde a obtenção das sementes de graviola até a extração do óleo.

Figura 19 - Processo de obtenção do óleo da *Annona muricata* L.

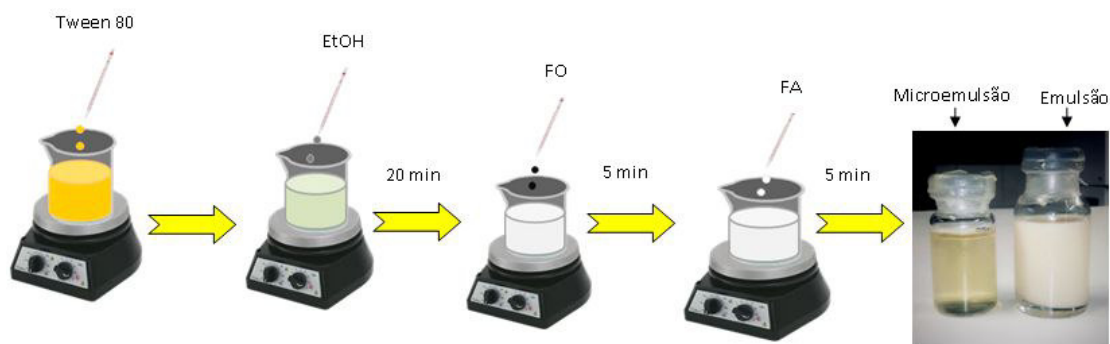


4.4 Formulação das microemulsões

As microemulsões preparadas neste trabalho foram constituídas por três fases compreendendo quantidades apropriadas da mistura de Tween 80 e etanol, de óleo da *Annona muricata* L. (fase oleosa) e de solução aquosa de NaCl com concentração de 3,5% simulando o meio corrosivo da água do mar.

A proporção volumétrica de tensoativo/cotensoativo utilizada foi de 1:1 (ml) em todas as formulações. A mistura foi mantida sob agitação magnética durante 20 minutos, seguida da adição da fase oleosa de *Am* até a total homogeneização por 5 minutos a temperatura ambiente. Por fim, a fase aquosa foi adicionada a mistura e homogeneizada por 5 minutos obtendo-se o SME desejado (Figura 20).

Figura 20 – Esquematização de formulação das amostras.

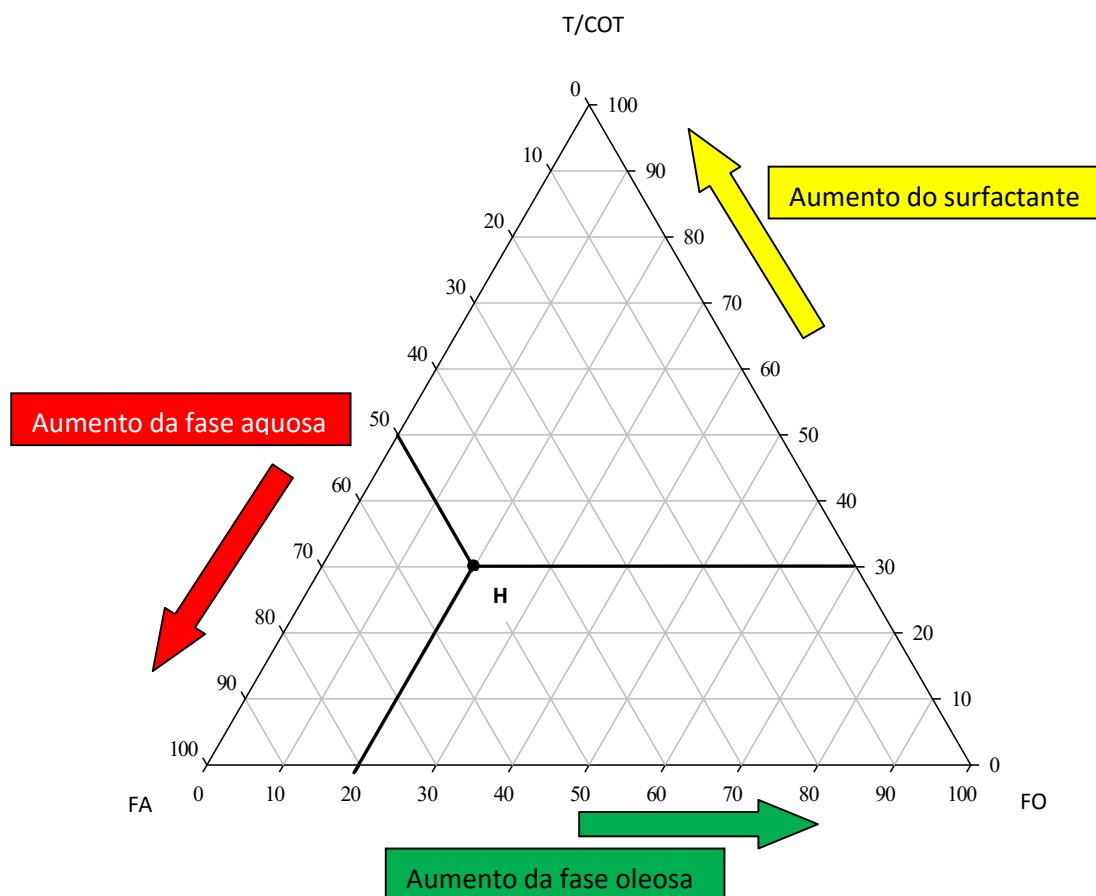


Para obtenção dos sistemas de estudo deste trabalho utilizamos um diagrama de fases pseudoternário. Este diagrama permite identificar diversas regiões pela combinação dos componentes presentes em seu triângulo equilátero.

O diagrama de fases é construído em três dimensões partindo de dados obtidos pela preparação de um amplo número de amostras. As propriedades do triângulo equilátero são de grande importância quando se quer estudar estruturas em relação a uma região específica. Assim esses diagramas devem ser explorados ao máximo, obtendo-se sistemas com composições centesimais (Figura 21) [117].

Na representação abaixo (Figura 21) é possível ter como exemplo o ponto **H**, caracterizado por 50% de fase aquosa, 20% de fase oleosa e 30% de surfactante. Cada vértice representa um componente do sistema, totalizando o 100% da amostra.

Figura 21 - Representação esquemática do diagrama de fases para os componentes da ME. **Fonte:** Adaptada de Oliveira (2014) [118].



A parte interna do diagrama pode apresentar regiões bem distintas dependendo da composição de cada amostra. Podem ser formadas regiões de microemulsão, emulsões, separação de fase, micelas e cristais líquidos.

Para este trabalho foi realizada uma varredura completa do diagrama, totalizando 81 amostras a partir de 9 ensaios com o objetivo de estudar os SME obtidos. Seguimos uma metodologia similar a utilizada no trabalho de Oliveira (2014) [118]. As Tabelas de 3-11 apresentam as quantidades das amostras preparadas.

Tabela 3 – Quantidade em volume de cada um dos componentes para formulação das amostras no primeiro ensaio.

Ensaio	NaCl 3,5%	<i>Am</i>	Tween 80	Etanol
1:9	1	0,9	4,05	4,05
2:8	2	0,8	3,6	3,6
3:7	3	0,7	3,15	3,15
4:6	4	0,6	2,7	2,7
5:5	5	0,5	2,25	2,25
6:4	6	0,4	1,8	1,8
7:3	7	0,3	1,35	1,35
8:2	8	0,2	0,9	0,9
9:1	9	0,1	0,45	0,45

Tabela 4 – Quantidade em volume de cada um dos componentes para formulação das amostras no primeiro ensaio.

Ensaio 2	NaCl 3,5% (ml)	<i>Am</i> (ml)	Tween 80 (ml)	Etanol (ml)
1:9	1	1,8	3,6	3,6
2:8	2	1,6	3,2	3,2
3:7	3	1,4	2,8	2,8
4:6	4	1,2	2,4	2,4
5:5	5	1,0	2,0	2,0
6:4	6	0,8	1,6	1,6
7:3	7	0,6	1,2	1,2
8:2	8	0,4	0,8	0,8
9:1	9	0,2	0,4	0,4

Tabela 5 – Quantidade em volume de cada um dos componentes para formulação das amostras no primeiro ensaio.

Ensaio	NaCl 3,5%	<i>Am</i>	Tween 80	Etanol
1:9	1	2,7	3,15	3,15
2:8	2	2,4	2,8	2,8
3:7	3	2,1	2,45	2,45
4:6	4	1,8	2,1	2,1
5:5	5	1,5	1,75	1,75
6:4	6	1,2	1,4	1,4
7:3	7	0,9	1,05	1,05
8:2	8	2,7	3,15	3,15
9:1	9	2,4	2,8	2,8

Tabela 6 – Quantidade em volume de cada um dos componentes para formulação das amostras no primeiro ensaio.

Ensaio	NaCl 3,5%-	<i>Am</i>	Tween 80	Etanol
1:9	1	3,6	2,7	2,7
2:8	2	3,2	2,4	2,4
3:7	3	2,8	2,1	2,1
4:6	4	2,4	1,8	1,8
5:5	5	2,0	1,5	1,5
6:4	6	1,6	1,2	1,2
7:3	7	1,2	1,4	1,4
8:2	8	0,8	0,6	0,6
9:1	9	0,4	0,3	0,3

Tabela 7 – Quantidade em volume de cada um dos componentes para formulação das amostras no primeiro ensaio.

Ensaio	NaCl 3,5%	<i>Am</i>	Tween 80	Etanol
1:9	1	4,5	2,25	2,25
2:8	2	4,0	2,0	2,0
3:7	3	3,5	1,75	1,75
4:6	4	3,0	1,5	1,5
5:5	5	2,5	1,25	1,25
6:4	6	2,0	1,0	1,0
7:3	7	1,5	0,75	0,75
8:2	8	1,0	0,5	0,5
9:1	9	0,5	0,25	0,25

Tabela 8 – Quantidade em volume de cada um dos componentes para formulação das amostras no primeiro ensaio.

Ensaio	NaCl 3,5%	<i>Am</i>	Tween 80	Etanol
1:9	1	5,4	1,8	1,8
2:8	2	4,8	1,6	1,6
3:7	3	4,2	1,4	1,4
4:6	4	3,6	1,2	1,2
5:5	5	3,0	1,0	1,0
6:4	6	2,4	0,8	0,8
7:3	7	1,8	0,6	0,6
8:2	8	1,2	0,4	0,4
9:1	9	0,6	0,2	0,2

Tabela 9 – Quantidade em volume de cada um dos componentes para formulação das amostras no primeiro ensaio.

Ensaio	NaCl 3,5%	<i>Am</i>	Tween 80	Etanol
1:9	1	6,3	1,35	1,35
2:8	2	5,6	1,2	1,2
3:7	3	4,9	1,05	1,05
4:6	4	4,2	0,9	0,9
5:5	5	3,5	0,75	0,75
6:4	6	2,8	0,6	0,6
7:3	7	2,1	0,45	0,45
8:2	8	1,4	0,3	0,3
9:1	9	0,7	0,15	0,15

Tabela 10 – Quantidade em volume de cada um dos componentes para formulação das amostras no primeiro ensaio.

Ensaio	NaCl 3,5%	<i>Am</i>	Tween 80	Etanol
1:9	1	7,2	0,9	0,9
2:8	2	6,4	0,8	0,8
3:7	3	5,6	0,7	0,7
4:6	4	4,8	0,6	0,6
5:5	5	4,0	0,5	0,5
6:4	6	3,2	0,4	0,4
7:3	7	2,4	0,3	0,3
8:2	8	1,6	0,2	0,2
9:1	9	0,8	0,1	0,1

Tabela 11 – Quantidade em volume de cada um dos componentes para formulação das amostras no primeiro ensaio.

Ensaio	NaCl 3,5%	<i>Am</i>	Tween 80	Etanol
1:9	1	8,1	0,45	0,45
2:8	2	7,2	0,40	0,40
3:7	3	6,3	0,35	0,35
4:6	4	5,4	0,30	0,30
5:5	5	4,5	0,25	0,25
6:4	6	3,6	0,20	0,20
7:3	7	2,7	0,15	0,15
8:2	8	1,8	0,10	0,10
9:1	9	0,9	0,05	0,05

Após 5 dias da preparação das amostras, as regiões foram determinadas a partir dos aspectos visuais e utilizou-se o software Sigmaplot 11.0 para elaboração do diagrama de fases. A partir da identificação da região de microemulsão, objeto deste estudo, foram selecionadas 5 amostras (Tabela 12) para a caracterização estrutural e ensaios eletroquímicos, levando em consideração um estudo sistemático em função da quantidade de fase aquosa e oleosa.

Tabela 12 – Amostras selecionadas para realização do estudo estrutural e eletroquímico.

Ensaio	NaCl 3,5%-FA (ml)	Am-FO (ml)	Tween 80-T (ml)	Etanol-COT (ml)	Nome da amostra
1	7,00	0,30	1,35	1,35	*ME1
1	8,00	0,20	0,90	0,90	*ME2
1	9,00	0,10	0,45	0,45	*ME3
2	7,00	0,60	1,20	1,20	*ME4
5	7,00	1,50	0,75	0,75	*ME5

*ME1, *ME2, *ME3, *ME4, *ME5, são as simbologias que serão utilizadas a partir de agora para indicar as microemulsões que serão estudadas.

4.5 Medidas reológicas

As medidas reológicas foram realizadas à temperatura de 25°C em um Reômetro de tensão controlada, modelo DHR da TA instruments, com geometria cone-placa, sendo o cone de aço inoxidável, com diâmetro de 60 mm e ângulo de 2 graus e espaçamento de 50 mm entre o cone e a placa. O ensaio de escoamento foi realizado variando a velocidade de cisalhamento de 0 a 200 s⁻¹. As medidas foram realizadas no Campus Professor Alberto Carvalho em Itabaiana-SE.

4.6 SAXS e modelamento das curvas

As estruturas das microemulsões formuladas foram estudadas por espalhamento de Raios X a baixos ângulos (SAXS), no laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) na estação de medida D11-A localizado na cidade de Campinas-SP. A linha utilizada possui um monocromador de silício com comprimento de onda de 1,499 Å com uma câmara ionizante, um detector vertical, e um analisador multicanal para registrar a intensidade de espalhamento. O modelamento das curvas obtidas por SAXS foram ajustadas com auxílio do software sasview 3.0. Informações estruturais quantitativas foram obtidas a partir do modelo elipsoidal “casca-caroco”. As curvas foram obtidas relacionando o módulo do vetor de espalhamento q versus a intensidade de espalhamento $I(q)$.

4.7 Medidas eletroquímicas

As medidas de polarização foram realizadas em uma célula eletroquímica composta por um conjunto de três eletrodos convencionais. O eletrodo de referência foi do tipo Ag/AgCl (KCl 0,1 mol/L) e o contra eletrodo composto por um fio de Platina. O eletrodo de trabalho foi preparado a partir do aço carbono AISI 4142 (Sigla derivada de American Iron Steel Institute) de modo que a área exposta para contato com a solução foi de 0,9 cm².

Para determinação do potencial de corrosão (E_{corr}) da amostra, realizamos medidas de potencial de circuito aberto (OCP) que perduraram 15 minutos. A medida de OCP consiste na intersecção da curva de polarização catódica e anódica do sistema. Polarizamos nosso sistema de -100 mV a +100 mV em relação ao eletrodo de referência, com velocidade de varredura de 0,167 mV/s imediatamente após a limpeza da superfície da liga de aço AISI 4142. Três medidas foram realizadas para cada amostra.

Através das curvas de polarização é possível determinar por extrapolação dos trechos lineares catódicos e anódicos tangentes às curvas de

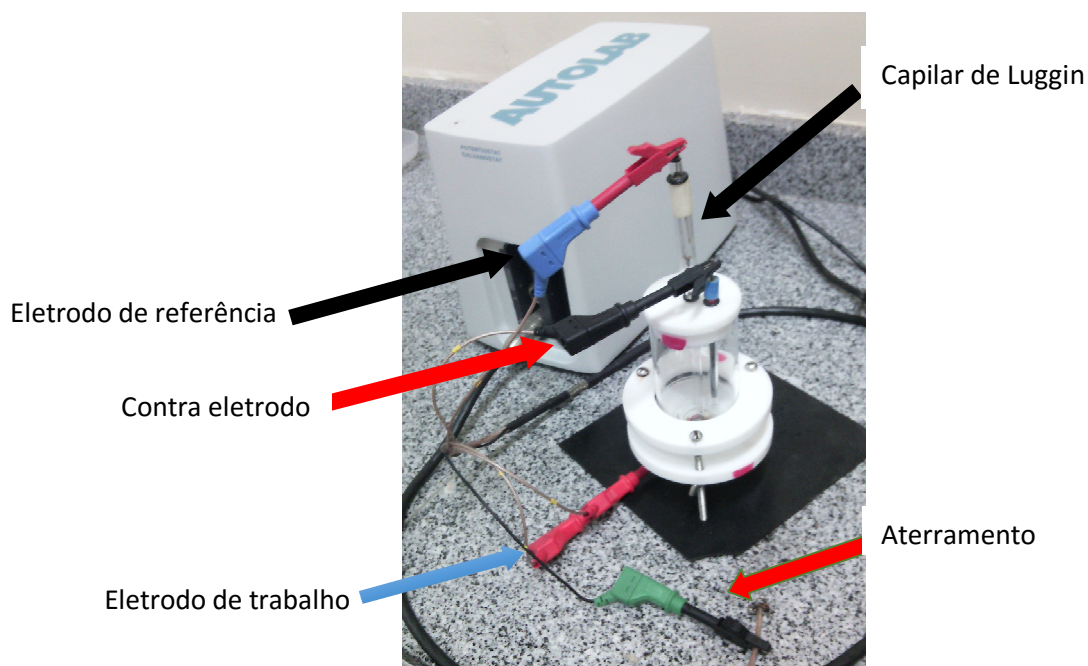
Tafel e por inteseccção das duas retas tangentes à curva estimar os valores de potencial de corrosão (E_{corr}) e de densidade de corrente i/A . cm^{-2} , parâmetros que podem representar a eficiência de inibição de corrosão e a taxa de corrosão do sistema estudado.

As curvas de polarização foram registradas e plotadas num gráfico $\log i$ (A. cm^{-2}) versus E_{corr} (V), sendo que três medidas de polarização foram utilizadas para cada cupon (AISI 4142) para maior confiabilidade dos resultados eletroquímicos.

As medidas de polarização consistem na imposição de um potencial externo sobre o potencial de equilíbrio, medindo-se a resposta do potencial de corrosão e da densidade de corrente.

Os testes eletroquímicos foram realizados em um Potenciostato/Galvanostato (PGSTAT204) da AUTOLAB (Figura 22), acoplado a um computador equipado com um Software NOVA 1.10. As medidas foram realizadas no Laboratório de Pesquisa em Materiais Híbridos (LPMH) da UFS em Itabaiana-SE.

Figura 22 - Representação da célula eletroquímica utilizada nos ensaios de corrosão.



O aço de baixa liga AISI 4142 é normalmente utilizado como haste para bombeio de petróleo, a presença dos dígitos 41 inicialmente refere-se a ligas com teores de Cromo-Molibdenio que podem variar de 0,4 a 1,1% para o Cromo e 0,08 a 0,35% para o Molibdênio, e os dois últimos dígitos, quando divididos por 100 estão relacionados ao teor médio de carbono em porcentagem.

A Tabela 13 mostra a composição química da liga de aço AISI 4142, aonde à presença de elementos de liga como Mn e Cr proporcionam um aumento da resistência ao desgaste devido à corrosão, assim como a presença do Mn substitui o níquel reduzindo o custo de produção.

Tabela 13 – Composição química (% massa) do aço AISI 4142.

Elemento	C	Mn	P	S	Mo	Si	Cr
Mínimo	0,40	0,75	0,025	0,025	0,15	0,15	0,80
Máximo	0,45	1,0	0,030	0,40	0,35	0,35	1,10

*A liga é composto por uma porcentagem majoritária de ferro.

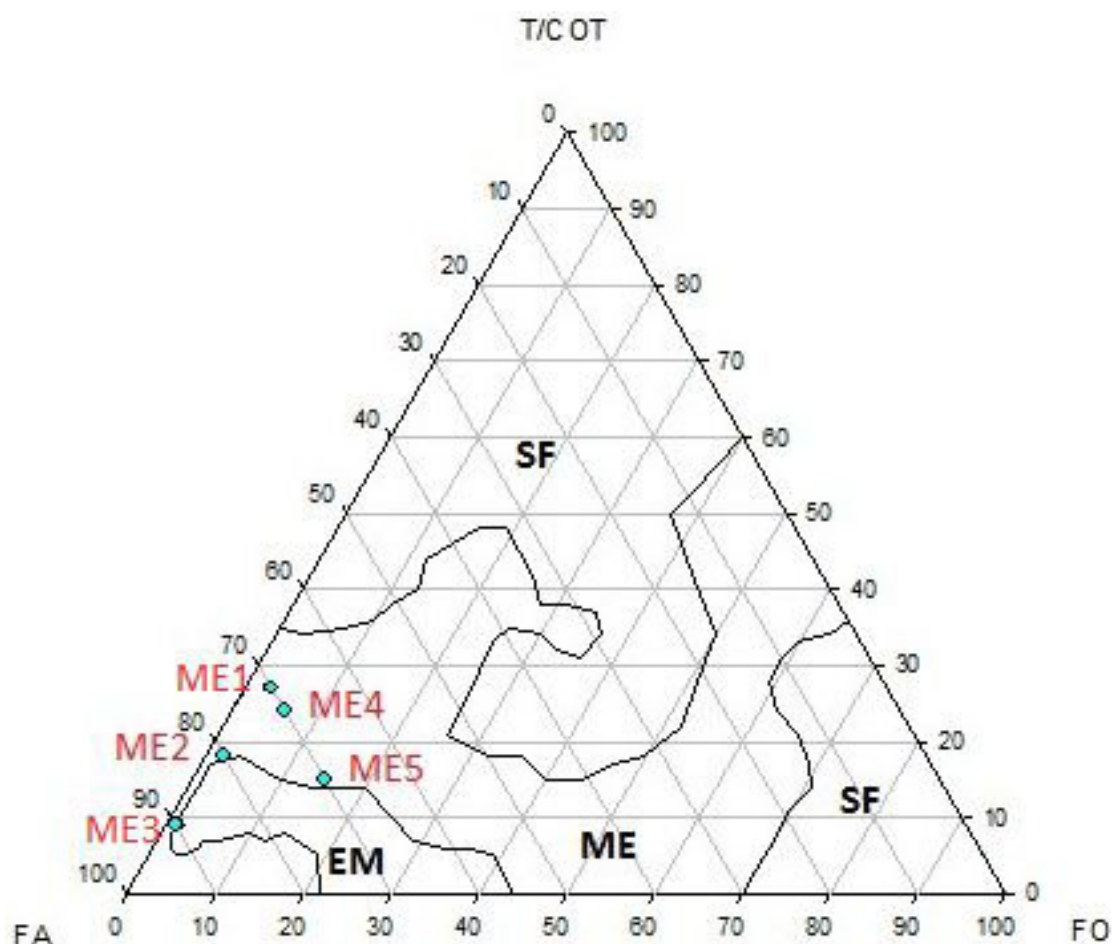
O eletrodo de trabalho (aço AISI 4142) passou por um tratamento mecânico com lixas de d'água com granulometrias que variaram entre 400-1200 mm. Após cada medida realizada, o metal era submetido a uma nova etapa de tratamento mecânico para remover as camadas de óxidos existentes na superfície metálica para não prejudicar as medidas.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Obtenção do diagrama de fases

Para compreensão da formação das microemulsões fizemos uso de um diagrama de fases. A Figura 23 apresenta o diagrama de fases pseudoternário a partir da mistura de tween 80, etanol, óleo de *Annona muricata* L., e solução aquosa de NaCl com concentração de 3,5%. As regiões são representadas como separação de fase (SF), emulsão (EM) e microemulsão (ME). As microemulsões a serem estudadas também são representadas. As ME utilizadas neste estudo também são identificadas.

Figura 23 – Diagrama de fases pseudoternário formulado com tween 80, etanol, óleo de *Annona muricata* L., e uma fase aquosa de NaCl com concentração de 3,5%. No diagrama também são apresentadas as ME utilizadas neste estudo.



A Figura 24 apresenta três amostras representativas encontradas nas regiões do diagrama de fases. A ME apresenta-se como sistema transparente pois seus componentes são estabilizados pelo tensoativo. Na SF observa-se nitidamente a separação entre água e óleo e a EM característica pelo aspecto leitoso.

Figura 24 – Aspecto visual dos sistemas: ME, SF e EM respectivamente.



A partir da identificação visual das ME, a estrutura foi avaliada a partir de ensaios reológicos, SAXS e ação anticorrosiva por ensaios eletroquímicos.

5.2 Estudo estrutural das ME por SAXS e Reologia

5.2.1 Efeito da diluição

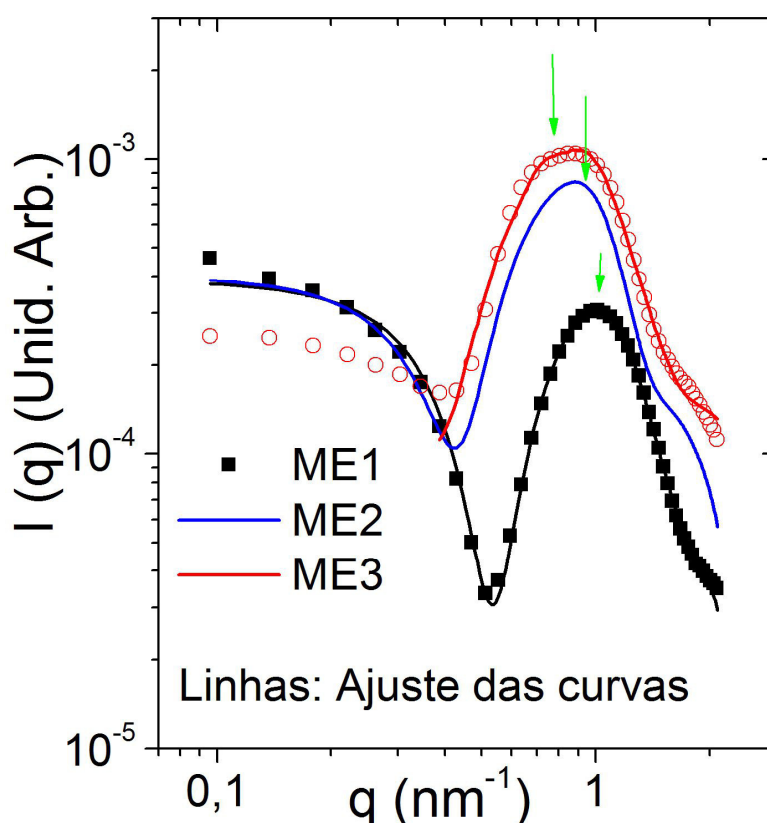
Informações relacionadas a estrutura das ME foram obtidas pela técnica de SAXS. A partir do perfil obtido pelas curvas em baixos ângulos e a aplicação de modelos apropriados, esta técnica permite a obtenção de informações relacionadas ao tamanho e forma destes sistemas.

A Figura 25 mostra a curva de intensidade de espalhamento, $I(q)$ em função do vetor de espalhamento, q , para os SME variando a quantidade da fase aquosa. As curvas de SAXS exibem um pico alargado centrado em q em valores próximos de 1 nm^{-1} , típico de SME, o que confirma a formação destes sistemas a partir da preparação de quantidades apropriadas de óleo, da

mistura tensoativo e cotensoativo e da solução aquosa. É possível notar que com o aumento da fase aquosa ocorre possivelmente uma diminuição da quantidade de óleo. A relação TCOT para cada 0,1 ml de óleo permanece constante para todas as microemulsões. Já a proporção de água para cada 0,1 ml de óleo aumenta consideravelmente para todas as amostras.

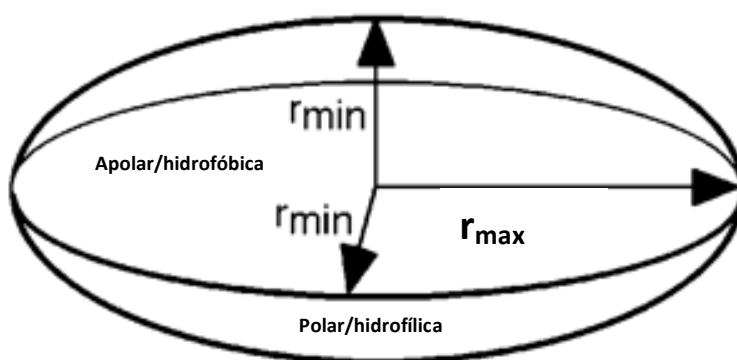
Pela análise do gráfico nota-se um deslocamento das curvas para maiores valores de q , com o aumento da quantidade de fase aquosa (da ME1 para ME3). A partir da equação $d = 2\pi/q$ (sendo d o diâmetro das partículas espalhadoras), e q o vetor de espalhamento, esse deslocamento evidencia uma diminuição dos objetos espalhadores, relacionado ao tamanho de gotícula, com o aumento da fase aquosa. Desta forma, estes resultados sugerem uma pequena diminuição no tamanho de gotículas das ME com aumento da FA e conseqüente diminuição da fase oleosa.

Figura 25 - Curva de intensidade de espalhamento $I(q)$ em função do vetor de espalhamento q para as amostras ME1, ME2 e ME3. As linhas contínuas representam o ajuste do modelo de do tipo elipsoidal “casca-carço”.



As curvas foram ajustadas utilizando o Modelo aproximado do tipo elipsoidal “casca-carço” (Figura 26). O bom ajuste das curvas de SAXS permitiu obter informações a respeito do raio máximo ($R_{\text{máx}}$) e mínimo ($R_{\text{mín}}$) e consequentemente o tamanho da micela, além da densidade eletrônica ($\Delta\beta$).

Figura 26 – Modelo aproximado do tipo elipsoidal “casca-carço” para amostras de *Annona muricata* L.



Pela análise da Tabela 14 informações relacionadas a estrutura dos sistemas foram obtidas. O aumento da fase aquosa torna evidentemente os sistemas mais diluídos, promovendo assim uma diminuição no raio mínimo ($R_{\text{mín}}$) e no raio máximo ($R_{\text{máx}}$). Isto pode ser atribuído a diminuição do tamanho interno de gotícula provocado pela diminuição na quantidade de óleo quando aumentada a fase aquosa.

O efeito da diluição também pode ser observado em relação ao tamanho mínimo ($T_{\text{mín}}$) e ao tamanho máximo ($T_{\text{máx}}$), parâmetros que estão relacionados a casca, com exceção de ME1 (que apresentou um formato cilíndrico alongado que será discutida brevemente). O aumento na quantidade de FA promove um aumento na quantidade de carga do solvente, promovendo uma maior interação com a casca bastante polar, formada por agregados polares que proporciona um aumento no $T_{\text{mín}}$ e $T_{\text{máx}}$ das microemulsões.

Tabela 14 – Parâmetros quantitativos e estruturais das micelas estudadas de acordo com o modelo elipsoidal casca-carço.

ME	FA	FO	TCOT	TCOT/FO	FA/FO	R _{min}	R _{max}	T _{min}	T _{max}	Δ_β
ME1	70%	3%	27%	9/1	23,3	1,4	-	3,7	-	-7,3
ME2	80%	2%	18%	9/1	40,0	1,3	5,4	6,2	5,0	-11,0
ME3	90%	1%	9%	9/1	90,0	1,2	4,45	5,2	5,0	-8,6

O Δ_β representado na Tabela 14 indica a densidade eletrônica do núcleo do sistema estudado. Quando essa densidade apresenta valores negativos, indica que a densidade eletrônica do núcleo é menor do que a densidade eletrônica do solvente. O aumento da fase aquosa provoca uma diminuição da densidade eletrônica das micelas, sendo possível atribuir ao aumento da densidade eletrônica do solvente quando os sistemas se tornam mais diluídos.

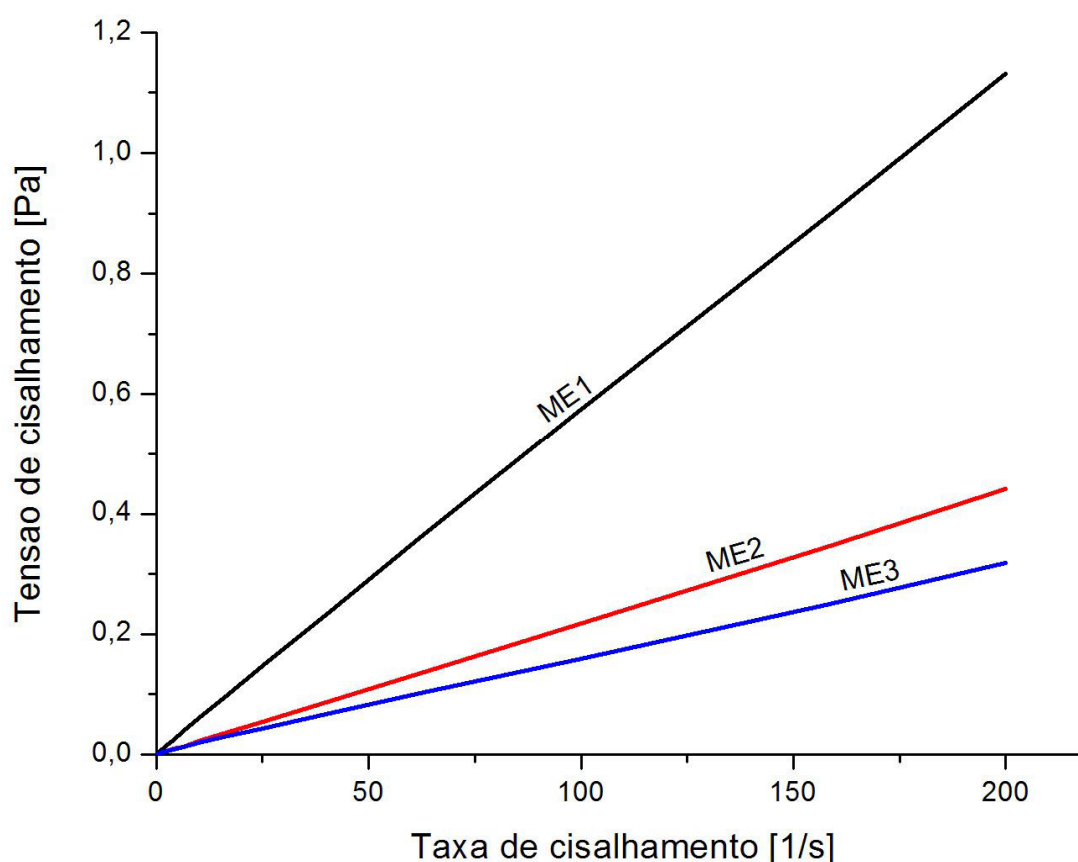
O tipo de óleo, a quantidade de tensoativo ou até mesmo a utilização de diferentes solventes, podem alterar não só o tamanho da micela, mas também sua forma. A ME1 não pode ser ajustada pelo modelo elipsoidal, pois apresentou um comportamento distinto em relação as amostras anteriores. De acordo com a literatura [119], nestas concentrações (pouco diluído) ocorre a formação de cilindros alongados ou até mesmo estruturas bicontínuas. A partir dos resultados obtidos por SAXS, a ME1 forma uma estrutura com um formato cilíndrico alargado (Figura 27). A distância encontrada para as hastes foi de 1.000 nm baseadas no corte transversal, formando hastes muito longas.

Figura 27 – Possível representação de um formato cilíndrico alongado para a microemulsão ME1, onde R é o raio do caroço, t é o tamanho da casca e H é o comprimento da haste.



As propriedades reológicas dos SME também foram estudadas. A Figura 28 apresenta o gráfico que relaciona a tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento para ME1, ME2 e ME3. Os reogramas obtidos apresentam uma relação linear entre tensão e taxa de cisalhamento, característico de comportamento newtoniano. Estes resultados são esperados para SME devido ao pequeno tamanho das gotículas presentes e a baixa interação entre elas.

Figura 28 – Gráfico da tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento para amostras ME1, ME2 e ME3.



Uma vez que com os SME apresentaram comportamento newtoniano, a partir da equação da lei de Newton (Eq. 9), foi possível determinar a viscosidade dos sistemas. A Tabela 15 apresenta os valores de viscosidade obtidos para os SME, ME1, ME2 e ME3. Como pode ser observado, ME1 é a que apresenta o maior valor de viscosidade quando comparada a ME2 e ME3 que apresentam maiores proporções de fase aquosa (mais diluídas). Com o

aumento da FA, a viscosidade diminui o que é esperado para um efeito de diluição. A ME3 é a que apresenta o menor valor de viscosidade, o que pode ser atribuída a grande quantidade de fase aquosa presente nesta ME. Estes resultados estão de acordo com os obtidos por SAXS (Figura 25), aonde o deslocamento das curvas para maiores valores de q é atribuído a diminuição do tamanho de gotícula da fase interna, o que diminui a fase interna e consequentemente a viscosidade dos SME.

Tabela 15 – Valores para a viscosidade das amostras ME1, ME2 e ME3.

Microemulsão	η (Pa.s)
ME1	$5,67. 10^{-3}$
ME2	$2,20. 10^{-3}$
ME3	$1,58. 10^{-3}$

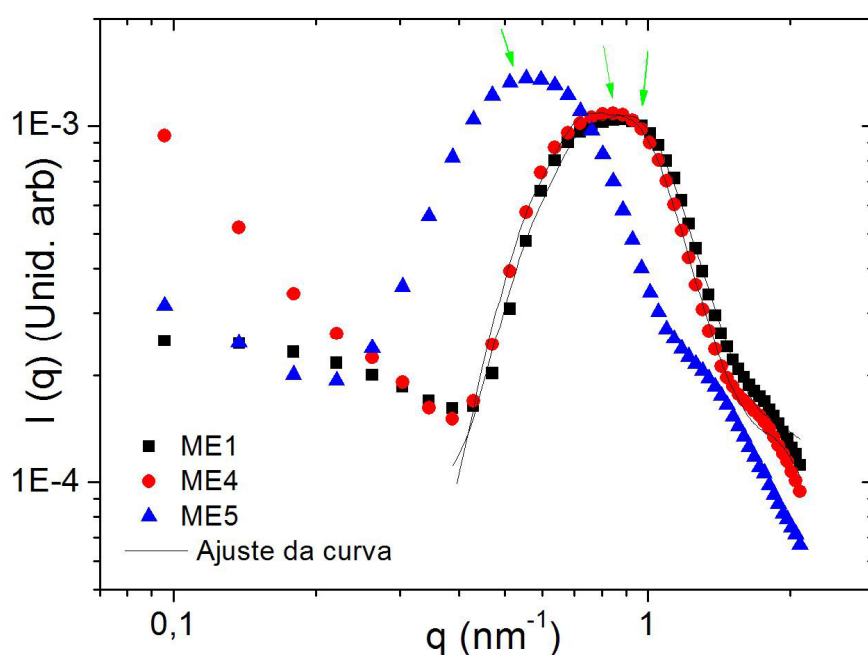
A conformação geométrica da micela possivelmente também pode estar ligada ao valor da viscosidade. As micelas presentes na microemulsão ME1, apresentam uma geometria mais alongada devido a baixa quantidade de água e uma menor interação da região hidrofílica da micela com a fase aquosa. Assim o formato mais alongado da ME1 pode estar oferecendo uma maior resistência ao fluxo e consequentemente promovendo um maior valor para viscosidade desta amostra.

5.2.2 Efeito da quantidade de óleo

A Figura 29 mostra as curvas de intensidade de espalhamento, $I(q)$ em função do vetor de espalhamento, q para os SME variando a quantidade da fase oleosa. Pela análise do gráfico é possível verificar a presença de picos alargados em q próximos a 1 nm^{-1} , típico de SME, o que confirma a obtenção destes sistemas a partir da mistura tensoativo-água-óleo. Esse resultado já era esperado, pois resultados similares foram obtidos no estudo em função da fase aquosa.

Pela análise do gráfico nota-se um deslocamento das curvas para menores valores de q de ME1 para ME5. A partir da equação $d = 2\pi/q$ (sendo d o diâmetro das partículas espalhadoras), e q o vetor de espalhamento, esse deslocamento evidencia um aumento do tamanho da gotícula. A Tabela 16 apresenta as razões utilizadas nas preparações das ME. Como pode ser observado há uma diminuição da proporção da mistura tensoativo/cotensoativo para FO o que influencia na tensão interfacial e consequentemente no tamanho da gotícula. Neste caso, os resultados sugerem que com a diminuição da quantidade de tensoativo presente no sistema, não há favorecimento da diminuição da tensão interfacial e com isto há um aumento no tamanho das gotículas, o que confirma o deslocamento das curvas de SAXS para baixos valores de q .

Figura 29 - Curva de intensidade de espalhamento $I(q)$ em função do vetor de espalhamento q para SME ME1, ME4 e ME5. As linhas contínuas representam o ajuste do modelo de do tipo elipsoidal “casca-carço”.



As curvas foram ajustadas utilizando o Modelo aproximado do tipo elipsoidal “casca-carço” (Figura 26) e o bom ajuste das curvas permitiu obter informações a respeito do raio máximo ($R_{\text{máx}}$) e mínimo ($R_{\text{mín}}$) e

consequentemente o tamanho da ME, além da densidade eletrônica ($\Delta\beta$). Tais parâmetros são apresentados na Tabela 16.

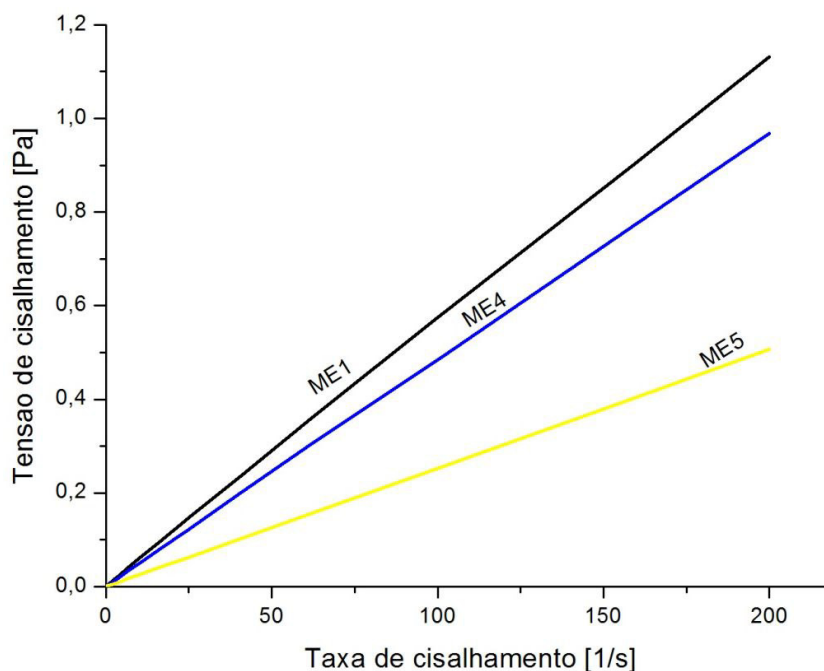
Pela análise da Tabela 16, pode-se que o aumento na quantidade de óleo promove um aumento no raio mínimo (R_{\min}) e no raio máximo (R_{\max}), podendo ser atribuído ao aumento da fase interna da gotícula provocado pela menor quantidade de tensoativo que influencia na tensão interfacial da fase interna.

Tabela 16 – Parâmetros quantitativos e estruturais das microemulsões estudadas de acordo com o modelo elipsoidal casca-carço.

ME	FA	FO	TCOT	TCOT/FO	FA/FO	R_{\min}	R_{\max}	T_{\min}	T_{\max}	$\Delta\beta$
ME1	70%	3%	27%	9/1	23,3	1,40	-	3,7	-	-7,3
ME4	70%	6%	24%	4/1	11,7	1,30	5,2	4,1	5,0	-9,0
ME5	70%	15%	15%	1/1	4,66	1,18	6,4	5,8	5,0	-13,9

A Figura 30 apresenta o gráfico que relaciona a tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento para ME1, ME4 e ME5. Os reogramas obtidos apresentam uma relação linear entre tensão e taxa de cisalhamento, característico de comportamento newtoniano. Assim como para o estudo de diluição, estes resultados são esperados para SME devido ao pequeno tamanho das gotículas presentes e a baixa interação entre elas.

Figura 30- Gráfico da tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento para amostras ME1, ME4 e ME5.



A viscosidade dos SME também foram obtidas a partir da equação da lei de Newton (Eq. 9) e os resultados são apresentados na Tabela 17. A ME1 apresenta o maior valor para viscosidade, sendo possível atribuir a geometria alongada dessa amostra. A menor quantidade de água presente na formulação das micelas desse sistema, possivelmente promove uma menor interação da cabeça hidrofílica, com fase aquosa promovendo assim a formação de um sistema alongado que possui uma maior resistência ao fluxo e conseqüente maior viscosidade. Estudos mais aprofundados deverão ser realizados para confirmar estes resultados.

Tabela 17– Valores para a viscosidade das amostras ME1, ME4 e ME5.

Microemulsão	η (Pa.s)
ME1	$5,67 \cdot 10^{-3}$
ME4	$4,84 \cdot 10^{-3}$
ME5	$2,53 \cdot 10^{-3}$

5.3 Estudo Eletroquímico

Para avaliar a eficiência dos SME como inibidores de corrosão, técnicas de potencial de circuito aberto (OCP) e curvas de polarização pelo método de extrapolação das curvas de Tafel foram utilizadas.

Antes das medidas de polarização (curvas de Tafel), cupons de aço AISI 4142 tiveram um tratamento superficial e imersos na solução eletrolítica (SME em estudo) por 15 minutos em potencial de circuito aberto e imediatamente após submetidos à polarização.

A Figura 31 mostra as curvas de polarização (Curvas de Tafel) obtidas para os diferentes SME. Antes das medidas de polarização foram realizadas medidas de OCP por 15 minutos. Estas curvas de polarização mostram que os diferentes SME analisados e comparados com o meio salino NaCl 3,5% (branco) modificaram os valores de potencial de corrosão e de corrente de corrosão estimados.

Os valores de potenciais de corrosão assim como os valores de OCP estão na mesma ordem de grandeza e entre valores de -0,65V a -0,68V para os SME, e para o sistema branco em torno de -0,60V.

Os valores obtidos de densidade de correntes de corrosão estão bem próximos para os SME e comparados ao branco foram deslocados para menores valores de corrente. Estes resultados podem significar que os SME aumentam a eficiência de inibição de corrosão do aço AISI 4142.

De acordo com os valores obtidos na tabela, calculado com base na equação 22, temos:

Tabela 18– Porcentagem de eficiência de inibição das microemulsões sobre o aço AISI 4142.

Microemulsão	Porcentagem de inibição
ME1	14,7%
ME2	14,7%
ME3	13,4%
ME4	12,12%
ME5	10,7%

Pela análise da tabela pode-se observar que a microemulsão que apresentou uma leve maior inibição em conformidade com as curvas de Tafel foi a ME2. A proximidade nos valores de eficiência pode ser atribuído a pequena diferença existente na composição das amostras.

Nota-se que o valor da eficiência decai com o aumento da fase aquosa, podendo-se atribuir a essa diminuição uma maior ação do meio corrosivo sobre a superfície do aço.

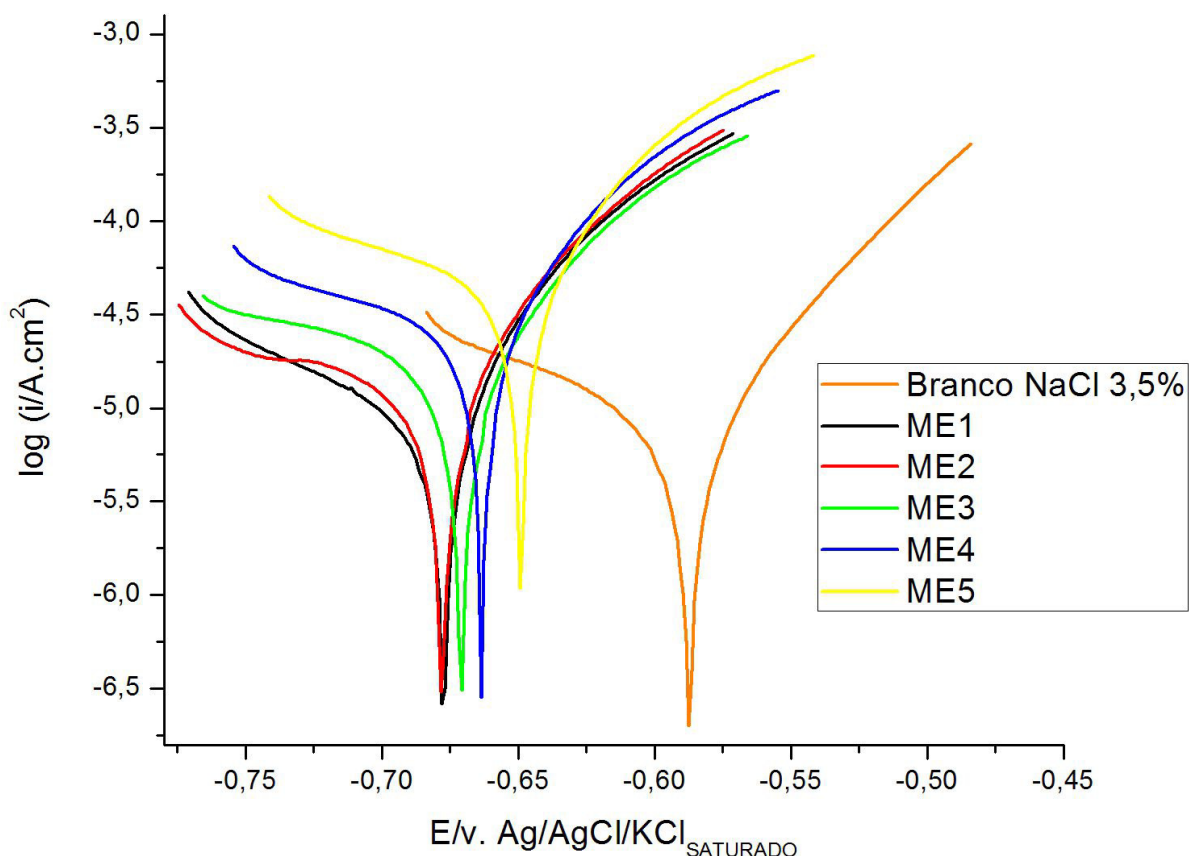
A proximidade dos valores de OCP aos valores de potencial de corrosão obtidos podem significar que os SME são bastante estáveis mesmo após a polarização dos sistemas, uma vez que os valores praticamente não se alteram.

O potencial de corrosão, a densidade de corrosão ($i/A \text{ cm}^{-2}$) estimados das curvas de polarização (E/V vs. $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{saturado}}$) e os OCP medidos até 15 minutos de imersão no sistema eletrolítico correspondente estão mostrados e sumarizados na Tabela 19. Os valores de densidade de corrente ($\log i$) dos SME estão na seguinte ordem crescente ME2 (-4,4) \approx ME1 (-4,3) < ME3 (-4,2) < ME4 (-4,1) < ME5 (-3,7). O desempenho de eficiência de corrosão dos sistemas estão muito próximos com uma ligeira melhor eficiência para o sistema ME2. Essa ligeira diferença na eficiência de inibição de corrosão pode estar relacionada à proporção da fase aquosa utilizada ou até mesmo a proporção de tensoativo/cotensoativo.

O aumento de proporção da fase aquosa, promove um acréscimo no valor da densidade de corrente de corrosão, proporcionando um menor

desempenho na eficiência de inibição corrosiva. Isso pode ser atribuído a maior quantidade de íons disponível na solução que interagem com a superfície da liga metálica (Aço AISI 4142).

Figura 31- Curvas de polarização dos sistemas microemulsionados e o branco obtidos após 15 minutos de imersão em solução de NaCl com concentração de 3,5%, na temperatura de 25 °C e 0,167 mV/s.



Nos sistemas microemulsionados ME2 e ME3 no qual a proporção da fase aquosa é variável, seus valores de densidade de corrosão estimados foram deslocados para a direita em comparação a ME1, com valor de densidade de corrente de corrosão maior para ME3, o que representa menor eficiência de inibição de corrosão para este sistema quando comparado a ME1 e ME2.

Para ME4 e ME5 no qual a proporção da fase aquosa é fixa, seus valores de densidade de corrosão estimados foram deslocados para a direita

em comparação a ME1, com valor de densidade de corrente de corrosão maior para ME5, o que representa menor eficiência de inibição de corrosão para este sistema. A diferença existente entre estes dois SME pode estar relacionada a uma maior quantidade de tensoativo para o sistema ME4, o que pode ter influenciado para que este sistema tenha melhor desempenho de inibição de corrosão quando comparado ao sistema ME5.

Comparando os SME com proporção fixa de fase aquosa (ME1, ME4 e ME5), observou-se que as curvas deslocadas para maiores valores de densidade de corrente, com a diminuição da proporção T/COT por ml de óleo, como já evidenciado em discussões anteriores.

A solução com NaCl 3,5% apresentou a menor densidade de corrosão e maior potencial de corrosão provavelmente porque no tempo de imersão o cupon (aço AISI 4142) ainda estava bastante protegido pelos óxidos formados na interface metálica/solução eletrolítica.

Tabela 19 – Valores obtidos dos potenciais de corrosão, densidade de corrente e potencial de circuito aberto dos sistemas microemulsionados.

Microemulsão	Ecorr (V)	log (A.cm ⁻²)	OCP
Branco NaCl 3,5%	-0,58	-4,7	-0,580V
ME1	-0,68	-4,3	-0,672
ME2	-0,68	-4,4	-0,678
ME3	-0,67	-4,2	-0,699
ME4	-0,66	-4,1	-0,659
ME5	-0,65	-3,7	-0,642

Pelas medidas de polarização e análise dos resultados obtidos das curvas de Tafel dos diferentes sistemas microemulsionados pode-se afirmar que estes sistemas são bastante promissores para serem aplicados em processos de inibição de corrosão de indústrias que utilizam a liga Aço 4142.

A participação não apenas do surfactante, mas também do óleo da *Am* são de grande importância, pois formular e aplicar um sistema com baixa toxicidade como inibidor de corrosão, proporciona um melhor aproveitamento

de recursos naturais para minimizar os efeitos da corrosão metálica, assim como contribuir para a diminuição dos impactos ambientais gerados pelos resíduos líquidos de uma indústria.

6 CONCLUSÕES

A formulação e utilização de um diagrama de fases pseudoternário mostraram ser um método bastante eficaz para formulação de sistemas microemulsionados. Esse método possibilitou a obtenção e identificação de regiões como as de ME, EM e SF, aonde posteriormente apenas às regiões de ME foram selecionadas e estudadas.

Foram extraídos óleos a partir das sementes da graviola (*Annona muricata* L.). Estes óleos foram utilizados como fase oleosa na preparação de SME que ainda tiveram Tween 80 como tensoativo, etanol como cotensoativo e uma solução salina de NaCl com concentração de 3,5%. Esse óleo foi eficaz para formação dos sistemas microemulsionados utilizados neste trabalho.

Por meio de caracterizações físico-químicas das ME selecionadas foi possível conhecer o formato e tamanho aproximado dos sistemas. Quanto ao tamanho dos sistemas ficou evidenciado que a diminuição da relação tensoativo/óleo altera o tamanho da gotícula, assim como o aumento da fase aquosa promove o aumento da fase interna da gotícula.

A formação dos sistemas microemulsionados foi confirmada por espalhamento de raios X a baixos ângulos-SAXS e reologia. O modelamento estrutural por SAXS mostrou que estes sistemas apresentaram uma forma elipsoidal com exceção da ME1 que apresenta um formato cilíndrico alongado. As medidas reológicas confirmaram o comportamento típico newtoniano para todos os SME estudados.

A partir dos ensaios eletroquímicos também foi possível constatar a inibição a corrosão no aço AISI 4142 pelo deslocamento das curvas para maiores valores de densidade de corrente evidenciando o processo de inibição.

A eficiência de inibição também foi evidenciada para os sistemas microemulsionados, aonde a ME2 com 14,7% apresentou uma pequena maior

inibição quando comparada as demais amostras ME1 14,7% (menor valor de densidade de corrente), ME3 13,4%, ME4 12,12% e ME5 10,7%, sendo essa pequena diferença justificada pela pequena diferença na composição dos sistemas, ou até mesmo ao aumento da fase aquosa, que promove um aumento no processo corrosivo na superfície metálica.

Assim, a utilização do óleo de *Annona muricata* L., como uma alternativa para substituição de compostos tóxicos ao meio ambiente, aplicado a um sistema microemulsionado e usado como inibidor de corrosão no aço AISI 4142, torna-se um método bastante promissor nos processos de inibição corrosão.

7 PERSPECTIVAS DO TRABALHO

- ✓ Repetição dos ensaios reológicos em função do óleo e do tensoativo;
- ✓ Determinação do potencial zeta das ME para melhor compreensão do aumento e diminuição da densidade eletrônica;
- ✓ Repetição dos ensaios eletroquímicos em função de uma solução composta por água mais tensoativo;
- ✓ Caracterização dos componentes presentes no óleo.

8 REFERÊNCIAS

- [1] Rosenfeld, A.; Ilani, S.; Dvorachek, M. "Bronze alloys from canaan during the middle bronze age". *J. of Archaeological Sci.* 1997, 24, 857-864.
- [2] Navarro, R. F. A evolução dos materiais. Parte 1: da Pré-história ao início da era Moderna. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos.* 2006, 1, 1-11.
- [3] Shukla, D.; Tyagi, V. K. Cationic Germini Surfactants: A review. *J. Oleo Sci.* 2006, 55, 381-390.
- [4] Gentil, V. A corrosão e os Agentes anticorrosivos. *Revista virtual de Química.* 2014, 6, 293-309.
- [5] Cosham, A.; Hopkins, P.; Macdonald, K. A. Best practice for the assessment of defects in pipelines-corrosion. *Engineering Failure Analysis.* 2007, 14, 1245-1265.
- [6] Rossi, C. G. F. T.; Scatena Jr, H.; Maciel, M. A. M.; Dantas, T. N. C. Estudo comparativo da eficiência da difenilcarbazida e do óleo de coco saponificado microemulsionado na inibição da corrosão de aço carbono. *Química Nova.* 2007, 30, 1678-7064.
- [7] Gentil, V. *Livros Técnicos e Científicos-LTC*, 3º ed.; Rio de Janeiro, 1996.
- [8] Rossi, C. G. F. T.; Dantas, T. N. C.; Dantas Neto, A. A.; Maciel, M. A. M. Microemulsões: Uma abordagem básica e perspectivas para aplicabilidade industrial. *Rev. Universidade Rural, Série ciências exatas terra.* 2007, 26, 45-66.
- [9] Paul, B. K.; Moulik, S. P. Uses and applications of microemulsions. *Current Sci.* 2001, 80, 990-1001.
- [10] Oliveira, A. G.; Scarpa, M. V.; Correa, M. A.; Cera, L. F. R.; Formariz, T. P. Microemulsões: Estrutura e Aplicações como Sistema de Liberação de Fármacos. *Química Nova*, São Paulo. 2004, 27, 131-138.
- [11] Formariz, T. P.; Urban, M. C. C.; Silva - Júnior, A. A.; Gremião, M. P. D.; Oliveira, A. G. Microemulsões e Fases Líquidas Cristalinas como Sistemas de

Liberação de Fármacos. *Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas*, São Paulo. 2005, 41, 301-313.

[12] Damasceno, B. P. G. L.; Silva, J. A.; Oliveira, E. E.; Silveira, W. L. L.; Araújo, I. B.; Oliveira, A. G.; Egito, E. S. T. Microemulsão: Um promissor carreador para moléculas insolúveis. *Revista de Ciências Farmacêuticas Básica e Aplicada*. 2011, 32, 9-18.

[13] Hussein, G. A.; Pitt, W. G. Micelles and nanoparticles for ultrasonic drug and gene delivery. *Advanced drug delivery review*. 2008, 60, 1137-1152.

[14] Cortesi, R.; Nastruzzi, C. Liposomes, micelles and microemulsions as new delivery systems for cytotoxic alkaloids. *Pharmaceutical Science & Technology today*. 1999, 2, 288-298.

[15] Castelletto, V.; Hamley, I. W. Modelling small-angle scattering data from micelles. *Current opinion in Colloid and interface Science*. 2002, 7, 167-172.

[16] Felipe, M. B. M. C.; Maciel, M. A. M.; Medeiros, S. R. B.; Silva, D. R. Aspectos gerais sobre corrosão e inibidores vegetais. *Revista virtual de química*. 2013, 5, 746-759.

[17] Rocha, J. C.; Gomes, J. A. C.; D'Elia, E. *Obtenção de inibidores de corrosão a partir de extratos de produtos naturais*. Painel PEMM 24-26 de outubro, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2012.

[18] Alencar, M. F. A.; Oliveira, L. R. F.; Gomes, R. S.; Gomes, F. F. S.; Neto, J. A. M. A.; Júnior, J. M. F.; Silva, R. C. B. *Extratos de plantas da caatinga como inibidor de corrosão*. 5º Congresso Norte Nordeste de Química 08-12 de abril, Universidade Federal do Rio Grande do Norte-RN, 2013.

[19] Isman, M. B.; Botanical insecticides, deterrents, and repellents in modern agriculture and an increasingly regulated world. *Annual Review of Entomology*. 2006, 51, 45-46.

[20] Joly, A. B. Botânica-Introdução à taxonomia vegetal, 4º ed.; São Paulo, 1998.

[21] Mainier, F. B.; Silva, R. R. C. M. As formulações inibidoras de corrosão e o meio ambiente. *ENGEVISTA*, 2004, 6, 106-112.

- [22] Leite, A. O. S. Desenvolvimento e estudos de tintas epóxis anticorrosivas ecologicamente corretas. Dissertação, Universidade Federal do Ceará, 2004.
- [23] Pasqueletto, A.; Marques, C. E. B.; Pugas, C. G. S.; Silva, F. F.; Macedo, M. H. A. O licenciamento ambiental dos postos de revenda varejista de combustíveis de Goiânia. *Revista Magister*. 2005, 1, 87-112.
- [24] Amin, M. A.; Khaled, K. F.; Fadi-Allah, S. A. Testing validity of the Tafel extrapolation method for monitoring corrosion of cold rolled steel in HCl solutions – Experimental and theoretical studies. *Corrosion Science*. 2010, 52, 140–151.
- [25] Gulbrandsen, E.; Kvarekval, J.; Miland, H. Effect of oxygen contamination on the inhibition of CO₂. *Corrosion*. 2005, 61, 1086-1097.
- [26] Hemmingsen, T. and H. Lima. Electrochemical and optical studies of sulphide film formation on carbon steel. *Electrochimica acta*. 1998, 43, 35-40.
- [27] Wolyneć, S. *Técnicas eletroquímicas em corrosão-Edusp*, 1º ed.; São Paulo, 2003.
- [28] Ramanathan, L. V. *Corrosão e seu controle*, editora Hemus, 3º ed.; São Paulo, 1997.
- [29] Clint, J. H. *Surfactant aggregation*. Glasgow: Blackie & Son Ltd, New York, 1992.
- [30] da Silva, M. V. F.; Subtil, S. I. F.; Barbosa, V. C; Nunes, C. A.; Acciari, H. A.; Codaro, E. N. Efeito do terceiro elemento de adição na resistência à corrosão de ligas de Ni-Cr visando aplicação odontológica. *Revista virtual de Química*, no prelo, 16 de julho de 2015.
- [31] Safak, S.; Duran, B.; Yurt. A. Turkoglu, G. Schiff bases as corrosion inhibitor for aluminium in HCl solution. *Corrosion Science*, 2012, 54, 251-259.
- [32] Frauches-Santos, C.; Albuquerque, M. A.; Oliveira, M. C. C.; Echevarria, A. A corrosão e os agentes anticorrosivos. *Revista virtual de Química*, 2013, 6, 293-309.

- [33] Fiori-Bimbi, M. V.; Alvarez, P. E.; Vaca, H.; Gervasi, C. A. Corrosion inhibition of mild steel in HCL solution by pectin. *Corrosion Science*. 2015, 92, 192–199.
- [34] Safak, S.; Duran, B.; yurt. A. Turkoglu, G. Schiff bases as corrosion inhibitor for aluminium in HCl solution. *Corrosion Science*, 2012, 54, 251-259.
- [35] Ormellese, M.; Lazzari.; Goidanich, S.; Fumagalli, G.; Brenna, A. A study of organic substances as inhibitors for chloride-induced corrosion in concrete. *Corrosion science*. 2009, 51, 2959-2968.
- [36] Peter, A.; Obot, B.; Sharma, S. K. Use of natural gums as green corrosion inhibitors: an overview. *Int J Ind Chem*. 2015, 6, 153–164.
- [37] Rodrigues, C. J. F.; Maciel, M. A. M.; de Lima, K. M. G. Sorbitanos como Inibidores de Corrosão. *Rev. Virtual Quim*. 2013, 5, 912-920.
- [38] El-etre, A. Y. J. inhibition of acid corrosion of carbon steel using aqueous extract of olive leaves. *Journal of colloid and interface Science*. 2007, 314, 578-83.
- [39] Holmberg, K.; Jonsson, B.; Kronberg, B.; Lindman, B. Surfactants and Polymers in Aqueous Solution. *John Wiley & Sons, Ltd*. 2002, ISBN: 0-471-49883-1.
- [40] Deyab, M. A Corrosion inhibition of aluminum in biodiesel by ethanol extracts of Rosemary leaves. *J. of the Taiwan Institute of Chem. Engineers*. 2015, 000, 1-6.
- [41] Ekanem, U. F; Umoren, S. A; Udousoro, I. I; Udoh, A. P. Inhibition of mild steel corrosion in HCl using pineapple leaves (*Ananas comosus* L.) extract. *J. of Mater Sci*. 2010, 45, 5558-5566.
- [42] Noor, E. A. The impact of some factors on the inhibitory action of Radish seeds aqueous extract for mild steel corrosion in 1 M H₂SO₄ solution. *Materials Chemistry and Physics*. 2011, 131, 160-169.
- [43] Afia, L; Salghi, R; Bammou, L; Bazzi, Lh; Hammouti, B; Bazzi, L. Application of Argan plant extract as green corrosion inhibitor for steel in 1 mol/L HCl. *Acta Metall Sinica*. 2012, 25, 10-18.

- [44] Bouknana, D; Hammouti, B; Messali, M; Aouniti, A; Sbaa, M. Olive pomace extract (OPE) as corrosion inhibitor for steel in HCl médium. *Asian Pac. J. Trop. Dis.* 2014, 4, S936-S974.
- [45] Ouariachi, E. E; Bouyanzer, A; Salghi, R. Hammouti, B; Desjobert, J. M; Costa, J; Paolini, J; Majid. Inhibition of corrosion of mild steel in 1 M HCl by the essential oil or solvent extracts of *Ptychotis verticillata*. *Research on Chemical Intermediates*. 2013, 41, 935-946.
- [46] Znini, M; Majidi, L; Bouyanzer, A; Paolini, J; Desjobert, J. M; Costa, J; Hammouti, B. Essential oil of *Salvia aucheri mesatlantica* as a green inhibitor for the corrosion of steel in 0.5 M H₂SO₄. *Arabian J. of Chem.* 2012, 5, 467-474.
- [47] Mohanty, A. K; Misra, M; Drzal, L. T. Sustainable Bio-Composites from Renewable Resources: Opportunities and Challenges in the Green Materials World. *J. of Polymers and the Environment*. 2002, 10, 1566-2543.
- [48] Yoo, S; Kim, Y; Chung, K; Baik, S; Kim, J. Synthesis and corrosion inhibition behavior of imidazoline derivatives based on vegetable oil. *Corrosion Science*. 2012, 59, 42–54.
- [49] Kurniawan, F; Madurani, K. A. Electrochemical and optical microscopy study of red pepper seed oil corrosion inhibition by self-assembled monolayers (SAM) on 304 SS. *Progress in Organic Coatings*. 2015, 88, 256-262.
- [50] Muthukrishnan, P; Jeyaprabha, B; Prakash, P. Adsorption and corrosion inhibiting behavior of *Lannea coromandelica* leaf extract on mild steel corrosion. *Arabian J. of Chemistry*. 2013, <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.08.011>.
- [51] Oguzie, E. E; Enenebeaku, C. K; Akalezi, C. O; Okoro, S. C; Ayuk, A. A; Ejike, E. N. Adsorption and corrosion-inhibiting effect of *Dacrydis edulis* extract on low-carbon-steel corrosion in acidic media. *J. of Colloid and Interface Science*. 2010, 349, 283–292.
- [52] Chatrou, L. W; Pirie, M. D; Erkens, R. H. J; Couvreur, T. L. P; Neubig, K. M; Abbott, J. R; Mols, J. B; Maas, J. W; Saunders, R. M. K; Chase, M. W. A new subfamilial and tribal classification of the pantropical flowering plant family *Annonaceae* informed by molecular phylogenetics. *Botanical J. of the Linnean Society*. 2012, 169, 5–40.

- [53] Mishra, S.; Ahmad, S.; Kumar, N.; Sharma, B.K. *Annona muricata* L.(the cancer killer): A review. *Glob. J. Pharm. Res.* 2013, 2, 1613–1618.
- [54] Doyle, J. A. & Thomas, A. L. Phylogeny and geographic of *Annonaceae*. *Geographie physique et quaternaire*. 1997, 51, 353-361.
- [55] Ravaomanarivo, L. H. R; Razafindraleva, H. A; Raharimalala, N. F; Rasoahantaveloniaina, B; Ravelonandro, P. H; Mavingui, P. Efficacy of seed extracts of *Annona squamosa* L. and *Annona muricata* L.(*Annonaceae*) for the control of *Aedes albopictus* and *Culex quinquefasciatus* (*Culicidae*). *Asian Pacific J. of Tropical Biomedicine*. 2014, 4, 787-795.
- [56] Adeyemi, D. O; Komolafe, O. A; Adewole, O. S; Obuotor, E. M; Adenowo, T. K. Anti Hyperglycemic Activities of *Annona Muricata* L. *Afr J. Tradit. Complement Altern Med*. 2009, 6, 62–69.
- [57] Ravaomanarivo, L. H. R; Razafindraleva, H. A; Raharimalala, N. F; Rasoahantaveloniaina, B; Ravelonandro, P. H; Mavingui, P. Efficacy of seed extracts of *Annona squamosa* L. and *Annona muricata* L. (*Annonaceae*) for the control of *Aedes albopictus* and *Culex quinquefasciatus* (*Culicidae*). *Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine*. 2014; 4, 798-806.
- [58] Souza, E. B. R; Sabrina, R. R. S; Scarminio, A. I. S; Enhanced extraction yields and mobile phase separations by solvent mixtures for the analysis of metabolites in *Annona muricata* L. leaves. *J. Sep. Sci.* 2009, 32, 4176–4185.
- [59] Roslida, A. H; Tay, C. E; Zuraini, A; Chan, P. F. Anti-inflammatory and Antinociceptive activities of the ethanolic extract of *Annona muricata* L. leaf. *J. of Natural Remedies*. 2010, 10, 97-104.
- [60] Gavamukulya, Y; Abou-Ellella, F; Wamunyokolil, F; AEL-Shemy, H. Phytochemical screening, anti-oxidant activity and in vitro anticancer potential of ethanolic and water leaves extracts of *Annona muricata* L. (*Graviola*). *Asian Pacific J. of Tropical Medicine*. 2014, 7, S355-S363.
- [61] Florence, N. T; Benoit, M. Z; Jonas, K; Alexandra, T; Désiré, D. D. P; Pierre, K; Théophile, D. Antidiabetic and antioxidant effects of *Annona muricata* L. (*Annonaceae*), aqueous extract on streptozotocin-induced diabetic rats. *J. of Ethnopharmacology*. 2014, 151, 784–790.

- [62] Moghadamtousi, S. Z; Kadir, H. A; Paydar, M; Rouhollahi, E; Karimian, H. *Annona muricata* L. leaves induced apoptosis in A549 cells through mitochondrial mediated pathway and involvement of NF κ B. *BMC Complementary and Alternative Medicine*. 2014, 14, 299.
- [63] Hansra, D. M; Silva, O; Mehta, A; Ahn, E. Patient with Metastatic Breast Cancer Achieves Stable Disease for 5 Years on Graviola and Xeloda after Progressing on Multiple Lines of Therapy. *Advances in Breast Cancer Research*. 2014, 3, 84-87.
- [64] Agbai E. O; Njoku C. J; Nwanegwo C. O; Nwafor A; Effect of aqueous extract of *Annona muricata* L. seed on atherogenicity in streptozotocin-induced diabetic rats. *African J. of Pharmacy and pharmacology*. 2015, 9, 745-755.
- [65] Gyamfi, K; Sarfo, D. K; Nyarko, B. J. B; Akaho, E. K. H; Serfor-Armah, Y; Ampomah-Amoako, E. Assessment of elemental content in the fruit of Graviola plant, *Annona Muricata* L., from some selected communities in Ghana by instrumental neutron activation analysis. *Elixir Food Science*. 2011, 41, 5671-5675.
- [66] Teles, M. N. O; Dutra, L. M; Barison, A; Costa, E. V; Alkaloids from leaves of *Annona salzmannii* and *Annona vepretorum* (Annonaceae). *Biochemical Systematics and Ecology*. 2015, 61, 465-469.
- [67] Sun, S; Liu, J; Zhou, N; Zhu, W; Ping D. Q; Zhou, K; Isolation of Three New Annonaceous Acetogenins from Graviola Fruit (*Annona muricata* L.) and their Anti-Proliferation on Human Prostate Cancer Cell PC-3. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*. 2015, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.bmcl.2015.06.038>.
- [68] Alali, F. Q.; Liu, X. & McLaughlin, J. L. *Annonaceous* acetogenins: recent progress. *J. of Natural Products*. 1999, 62, 504-540.
- [69] Deyab, M. A; Corrosion inhibition of aluminum in biodiesel by ethanol extracts of Rosemary leaves. *J. of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2015, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jtice.2015.06.021>
- [70] Bammou, L; Belkhaouda, M; Salghi, R; Benali, O; Zarrouk, A; Zarrok, H; Hammouti, B. Corrosion inhibition of steel in sulfuric acidic solution by the

Chenopodium Ambrosioides Extracts. *J. of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences*. 2014, 16, 83–90.

[71] Isman, M. B.; Botanical insecticides, deterrents, and repellents in modern agriculture and an increasingly regulated world. *Annual Review of Entomology*. 2006, 51, 45–46.

[72] Vracar, Lj. M.; Drazic, D.M. Adsorption and corrosion inhibitive properties of some organic molecules on iron electrode in sulfuric acid. *Corrosion Science*, 2002, 44, 1669–1680.

[73] *Practical Guide for Japanese Pharmacopoeia*. 14th ed.; Hirokawa Book Store, 2001.

[74] Daltin, D. *Tensoativos-química, propriedades e aplicações*. 1° ed.; Editora Edgard Blücher Ltda, 2012.

[75] Jensen, G. V; Lund, R; Gummel, J; Narayanan, T; Pedersen, J. K. Monitoring the Transition from Spherical to Polymer-like Surfactant Micelles using Small-Angle X-Ray Scattering. *Angew. Chem*. 2014, 126, 1–6.

[76] Atkin, R; Craig, V. S. J; Wanless, E. J; Biggs, S. Mechanism of cationic surfactant adsorption at the solid–aqueous interface. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2003, 103, 219–304.

[77] Stjerndahl, M. Holmberg, K. Hydrolyzable nonionic surfactants: Stability and physicochemical properties of surfactants containing carbonate, ester, and amide bonds. *J. of Colloid and Interface Science*. 2005, 291, 570–576.

[78] Bhattacharjee, J; Verma, G; Aswal, V. K; Date, A. A; Nagarsenker, M. S; Hassan. P. A. Tween 80-Sodium Deoxycholate Mixed Micelles: Structural Characterization and Application in Doxorubicin Delivery. *J. Phys. Chem. B*. 2010, 114, 16414–16421.

[79] Hassas, B. V; Karakas, F; Çelik, M. S. Ultrafine coal dewatering: Relationship between hydrophilic lipophilic balance (HLB) of surfactants and coal rank. *International J. of Mineral Processing*. 2014, 133, 97–104.

- [80] Corin, K. C; O' Connor, C. T. A proposal to use excess Gibbs energy rather than HLB number as an indicator of the hydrophilic–lipophilic behavior of surfactants. *Minerals Engineering*. 2014, 58, 17–21.
- [81] Evaluation Report of Food Additives Polysorbates (Polysorbates 20, 60, 65 and 80). *Food Safety Commission*, 2007.
- [82] Holmberg, K. Natural surfactants. *Curr. Opin. In Colloid & Interface Science*. 2001, 6, 148-159.
- [83] Sharma, S. C; Warr, G. G. Phase behavior, self-assembly, and emulsification of Tween 80/water mixtures with limonene and perfluoromethyldecalin. *American Chemical Society*. 2012, 28, 11707–11713.
- [84] Rastogi, R.; Kaushal, R; Tripathi, S. K; Sharma, A. L; Kaur, I; Bharadwaj, L. M. Comparative study of carbon nanotube dispersion using surfactants. *J. of Colloid and Interface Science*. 2008, 328, 421–428.
- [85] Tripathi, S. K; Sharma, A. L; Kaur, I; Bharadwaj, L. M. Comparative study of carbon nanotube dispersion using surfactants. *J. of Colloid and Interface Science*. 2008, 328, 421–428.
- [86] Kreilgaard, M. Influence of microemulsions on cutaneous drug delivery. *Advanced drug delivery review*. 2002, 54, 77-98.
- [87] Solans, C; Celma, M. J. G. Surfactants for microemulsions. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. 1997, 2, 464-471.
- [88] Klossek, M. L.; Touraud, D.; Kuns, W. Microemulsions with renewable feedstock oils. *Green Chemistry*. 2012, 14, 2017-2023.
- [89] Paul, B.; Moulik, S. The viscosity behaviours of microemulsions: an overview. *PINSA*. 2000, 66, 499-519.
- [90] Formariz, T. P; Urban, M. C. C; Júnior, A. A. S; Gremião, M. P. D; Oliveira, A. G. Microemulsões e fases líquidas cristalinas como sistemas de liberação de fármacos. *Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas*. 2005, 41, 301-313.
- [91] Dantas, T. N. C; Neto, A. A. D; Moura, M. C. P. A; Neto, E. L. B; Forte, K. R; Leite, R. H. L. Heavy metals extraction by microemulsions. *Water Research*. 2003, 37, 2709–2717.

- [92] Moura, E. F.; Neto, A. O. W.; Dantas, T. N. C.; Júnior, H. S.; Gurgel, A. Applications of micelle and microemulsion systems containing aminated surfactants synthesized from ricinoleic acid as carbon-steel corrosion inhibitors. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2009, 340, 199–207.
- [93] Damasceno, B. P. G. L.; Silva, J. A.; Oliveira, E. E.; Silveira, W. L. L.; Araújo, I. B.; Oliveira, A. G.; Egito, E. S. T. Microemulsão: um promissor carreador para moléculas insolúveis. *Rev. Ciênc. Farm. Básica. Apl.* 2011, 32, 9-18.
- [94] Sjöblom, J.; Lindbergh, R.; Friberg, S. E. Microemulsions - phase equilibria characterization, structures, applications and chemical reactions. *Advances in Colloid and Interface Science*. 1996, 95, 125-287.
- [95] Barnes, H. A Handbook of Elementary Rheology. Institute of NonNewtonian Fluid Mechanics. University of Wales, 2000.
- [96] Lucena, I. L.; Canuto, J. D. S.; Caroni, A. L. P. F.; Fonseca, J. L. C.; Neto, A. A.; Dantas, T. N. C. Characterization of nonionic surfactant micellar structures in organic solvents by small angle X-ray scattering (SAXS). *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2012, 408, 48–56.
- [97] Flitt, H. J.; Schweinsberg, D. P. Evaluation of corrosion rate from polarisation curves not exhibiting a Tafel region. *Corrosion Science*. 2005, 47, 3034–3052.
- [98] Santos, N. A. A. Estudo da reologia de fluidos análogos ao sangue. Dissertação, Universidade do Porto, Faculdade de Engenharia, 2008-2009.
- [99] Bretas, R. E. S.; D'Ávila, M. A. Reologia de polímeros fundido. 2º ed.; São Paulo, 2010.
- [100] Barnes, H. A.; Hutton, J.F.; Walters, K. An introduction to Rheology, New York, Elsevier, Amsterdam, 1989.
- [101] Goodwin, J. W.; Hughes, R. W. Rheology for chemists an introduction. RSC Publishing 2º ed. 2008, 1-12.
- [102] Miller, R.; Liggieri, L. Interfacial Rheology. Progress in colloid and interface science. 2009, 15-24.

- [103] Barbosa, L. R. S. Estudo de sistemas de relevância biológica por espalhamento de raios-X a baixos ângulos. Tese, Universidade de São Paulo, São Paulo-SP, 2008.
- [104] Moulik, S. P.; Paul, B. K. Structure, dynamics and transport properties of microemulsions. *Advances in Colloid and Interface Science*. 1998, 78, 99-195.
- [105] Mohd-Setapar, S. H.; Mohamad-Aziz, S. N.; Harun, N. H.; Mohd-Azizi, C. Y. Review on the extraction of biomolecules by biosurfactant reverse micelles. *Procedia APCBEE*. 2012, 3, 78-83.
- [106] Guinier A.; Fournet, G. Small angle scattering of X-rays. Wiley, New York, 1955.
- [107] Svergun, D. I; Feigin, L. A. Structure Analysis by small-angle X-ray and Neutron Scattering, plenum press, New York, 1987.
- [108] Glatter, O; Kratky, O. Small angle X-ray scattering. Academic press, 1982.
- [109] Joshi, J. V.; Aswal, V. K.; Goyal, P. S. Combined SANS and SAXS studies on alkali metal dodecyl sulphate micelles. *J. of physics: condensed matter*. 2007, 19, 196219.
- [110] Aizawa, H. Morphology of polysorbate 80 (Tween 80) micelles in aqueous 1,4-dioxane solutions. *J. Appl. Cryst.* 2009, 42, 592–596.
- [111] Thirumalairaj, B.; Jaganathan, M. Corrosion protection of mild steel by a new binary inhibitor system in hydrochloric acid solution. *Egypt. J. Petrol.* <http://dx.doi.org/10.1016/j.ejpe.2015.09.002>, 2015.
- [112] Woly nec, S. *Técnicas eletroquímicas em corrosão-Edusp*, 1° ed.; São Paulo, 2003, 79-80.
- [113] Chaubey, N.; Yadav, D. K.; Singh, V. K.; Quraishi, M. A. A comparative study of leaves extracts for corrosion inhibition effect on aluminium alloy in alkaline medium. *Ain Shams Engineering Journal*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.asej.2015.08.020>, 2015.
- [114] Woly nec, S. *Técnicas eletroquímicas em corrosão-Edusp*, 1° ed.; São Paulo, 2003, 101-102.

- [115] Menezes, M. R. Resistência á corrosão de aços inoxidáveis em solução sintética de condensado de álcool combustível. Dissertação, Universidade Federal de Ouro Preto-MG, 2010.
- [116] Wolynech, S. *Técnicas eletroquímicas em corrosão-Edusp*, 1° ed.; São Paulo, 2003, 97-98.
- [117] Silva, J. A.; Damasceno, B. P. G. L.; Borba, V. F. C.; Egito, E. S. T.; Santana, D. P. Uso de diagrama de fases pseudoternário como ferramenta de obtenção de nanoestruturas transdérmicas. *Revista Brasileira de Ciências Farmacológicas*. 2009, 90, 245-249.
- [118] Oliveira, D. X. Estudo da formação de micelas e microemulsões contendo nifedipina: Influência das fases na estrutura dos sistemas. Dissertação, 2014.
- [119] Varede, D.; Ushiyama, K.; Shrestha, L. K.; Aramaki, K. Wormlike micelles in Tween-80/CmEO3 mixed nonionic surfactant systems in aqueous media. *J. of Colloid and Interface Science*, 2007, 312, 489–497.

9 ANEXOS (MATERIAL REPRODUZIDO DE REFERÊNCIA)

[1] **Gonçalves, H. B.**; Iriart, C. H.; Sarmento, V. H. V.; Costa, E. V. Estudo estrutural de sistemas microemulsionados com inibidores vegetais a base de *Annona muricata* L. e *Annona squamosa* L.; *VII Encontro Estadual de Química: Integrando a Universidade com a escola: Novas perspectivas para o ensino de química*. De 28-30 de Abril de 2015, Itabaiana-SE.

[2] **Gonçalves, H. B.**; Sarmento, V. H. V.; Costa, E. V. A utilização de microemulsionados como inibidores de corrosão em ligas metálicas de aço 4142; *38º Reunião Annual da Sociedade Brasileira de Química-SBQ*. De 25-28 de Maio de 2015, Águas de Lindóia-SP.

[3] **Gonçalves, H. B.**; Iriart, C. H.; Sarmento, V. H. V.; Costa, E. V. Estudo estrutural de microemulsões a partir de *Annona muricata* L. e *Annona squamosa* L. por SAXS e Reologia; *VI Encontro Regional da SBQ Nordeste*. De 17-19 de Junho de 2015, Maceió-AL.

[4] **Gonçalves, H. B.**; Iriart, C. H.; Sarmento, V. H. V.; Costa, E. V. Microemulsions based on vegetable oil extracts as corrosion inhibitors: A structural study by SAXS; *XIV Encontro da Sociedade Brasileira de Materias-SBPmat*. De 27-01 de Outubro de 2015, Rio de Janeiro-RJ.

[5] **Gonçalves, H. B.**; Sarmento, V. H. V.; Costa, E. V. Obtenção de sistemas microemulsionados (SME) a partir de Extratos de *Annona muricata* L. e *Annona squamosa* L. para utilização como inibidor de corrosão em metais; *I Escola de Química UFSCAR-UFS*. De 19-21 de Novembro 2014, Aracaju-SE.

[6] **Gonçalves, H. B.**; Sarmento, V. H. V.; Costa, E. V.; Teixeira, D. G. Sistemas microemulsionados a base de *Annona muricata* L. como inibidores de corrosão em aço AISI 4142; *II Escola de Química UFSCAR-UFS*. De 30 de Novembro a 03 de Dezembro de 2015, Aracaju-SE.

[7] **Gonçalves, H. B.**; Iriart, C. H.; Sarmento, V. H. V.; Costa, E. V. Microemulsions based on vegetable oil extracts as corrosion inhibitors: A structural study by SAXS; *XIV Encontro da Sociedade Brasileira de Materias-*

SBPmat.; II Escola de Química UFSCAR-UFS. De 30 de Novembro a 03 de Dezembro de 2015, Aracaju-SE.

[8] Gonçalves, H. B.; Iriart, C. H.; Sarmento, V. H. V.; Costa, E. V.; Teixeira, D. G. Estudo da inibição a corrosão de sistemas microemulsionados a base de *Annona muricata* L. em aço AISI 4142; III *Encontro de Eletroquímica de Sergipe-ENELSE*. De 10-11 de Novembro de 2015, Aracaju-SE.

Estudo estrutural de sistemas microemulsionados com inibidores vegetais a base de *Annona muricata* L. e *Annona squamosa* L.

Henrique B. Gonçalves^{*1} UFS (PG), Cristian H. Iriarte² (PQ) INIFTA, Victor. H. V. Sarmento¹ UFS (PQ), Emmanoel. V. Costa^{1,2} UFS (PQ). ^{*}henriquebioquimica@hotmail.com

¹Departamento de Química, Universidade Federal de Sergipe, Itabaiana-SE.

²Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas aplicadas y teóricas (INIFTA), La Plata, Argentina

Palavras Chave: Reologia, SAXS, muricata, squamosa

Introdução

Corrosão é a deterioração espontânea de um material metálico ou não-metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente, aliado, ou não, a esforços mecânicos¹. No sentido de reduzir os efeitos da corrosão destaca-se o uso de agentes inibidores. Entretanto a maioria dos inibidores comerciais possui deposição moderada e detém elevada toxicidade. Dessa forma, esforços vêm sendo empregados visando a aquisição de inibidores mais eficientes e ecologicamente viáveis, tais como os à base de vegetais que aliam custo e segurança humana e ambiental. A solubilização destes sistemas utilizando microemulsões (ME) potencializam suas propriedades anticorrosivas promovendo uma camada mais homogênea sobre o metal e aumentando o contato devido à área apresentada pelas microestruturas formadas. O presente trabalho tem por objetivo obter sistemas microemulsionados utilizando inibidores vegetais a base de extratos de *A. muricata* L. (Am) e *A. squamosa* L. (As), (Annonaceae) como fases oleosas (FO). A possível ação inibidora destes extratos é proveniente de alguns constituintes fitoquímicos antioxidantes incluindo taninos e flavonoides. Tween80 e etanol foram utilizados, respectivamente, como tensoativo e cotensoativo, e solução salina de NaCl 3,5% (meio corrosivo) como fase aquosa (FA). A formação das ME foram analisadas e comprovadas por SAXS e Reologia o que permitiu tais sistemas serem promissores inibidores de corrosão.

Resultados e Discussão

Foram preparadas quatro (4) amostras variando a natureza da FO (Am e As) a 1% e a quantidade de FA (92 e 96%). As amostras foram nomeadas como F13 (Am FO e 92% FA), F15 (Am FO e 96% FA), F24 (As FO e 92% FA) e F26 (As FO e 96% FA). Medidas reológicas mostraram que todas as amostras apresentaram comportamento newtoniano sugerindo a formação de sistemas microemulsionados. Esta hipótese foi confirmada a partir do estudo estrutural por SAXS que mostrou o perfil similar de todas as curvas para todas as composições (Figura 1). A Figura mostra um pico alargado, típico de sistemas microemulsionados e/ou micelares com um máximo em aproximadamente $q = 1 \text{ nm}^{-1}$ para todas as amostras. Informações estruturais quantitativas foram obtidas a partir do modelo elipsoidal "core-shell" (Figura 1). O bom ajuste do modelo permitiu obter informações a respeito do Raio

máximo (R_{max}) e mínimo (R_{min}) e consequentemente do tamanho das ME. Para todas as amostras o R_{min} apresentou valor em torno de 1,47 nm, já R_{max} aumentou com o aumento da quantidade de FA para ambas as ME (com Am e As) mostrando a influência da FA no tamanho. ME preparadas com As apresentaram maiores tamanhos de R_{max} (5,06 e 6,35 nm) relação as ME com Am (4,35 e 6,06 nm) mostrando a influência da natureza da FO sobre o tamanho das ME. Medidas eletroquímicas serão realizadas para comprovar a influência do tamanho das ME nas propriedades de inibição anticorrosiva.

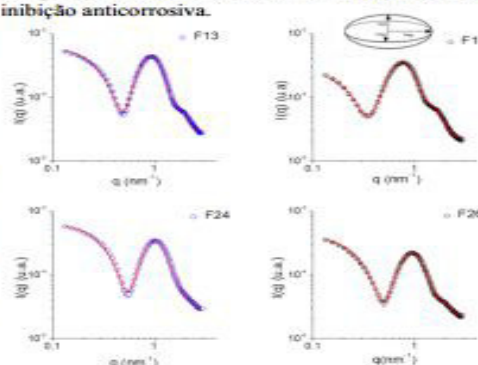


Figura 1. Curvas de SAXS para ME em função da FO e FA. As linhas representam o ajuste pelo modelo elipsoidal "core-shell" (desenho inserido).

Conclusões

ME à base de *A. muricata* L. e *A. squamosa* L. foram preparadas a partir de Tween como tensoativo e etanol como cotensoativo e solução salina como FA. A natureza do extrato e a quantidade de FA influenciaram no tamanho da ME. Medidas eletroquímicas serão realizadas para avaliar o efeito destes parâmetros sobre as propriedades de inibição corrosiva.

¹Gentil, V.; Corrosão, 5a ed., LTC: Rio de Janeiro, 2007.

A utilização de microemulsões como inibidores de corrosão em ligas metálicas de aço 4142

Henrique. B. Gonçalves^{1,2} UFS (PQ), Victor. H. V. Sarmento^{*1,2} UFS (PQ), Emmanoel. V. Costa^{1,2} UFS (PQ). *vhsarmento@gmail.com

¹Programa de Pós-Graduação em Química-PPGQ, ²Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão-SE.

²Departamento de Química, Universidade Federal de Sergipe, Itabaiana-SE.

Palavras Chave: Reologia, SAXS, muricata, squamosa

Introdução

Corrosão é a deterioração espontânea de um material metálico ou não-metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente, aliado, ou não, a esforços mecânicos.¹ No sentido de reduzir os efeitos da corrosão destaca-se o uso de agentes inibidores. Neste contexto se destaca as microemulsões (ME) que são formuladas pela solubilização aparente de dois líquidos imiscíveis na presença de um tensoativo ou cotensoativo. Esses tensoativos ao serem injetados sobre o óleo, promovem a formação de um filme superficial, que deslocam as moléculas de água salina da superfície metálica.^{2,3,4} O presente trabalho tem por objetivo obter sistemas microemulsionados através de fases oleosas (FO) de *Annona muricata* L. e *Annona squamosa* L. (Annonaceae), tendo tween80 (tensoativo) + etanol (cotensoativo) e a fase aquosa (FA) composta pelo meio corrosivo (solução salina de NaCl 3,5%). As ME foram analisadas por SAXS, Reologia e ensaios eletroquímicos como polarização potenciodinâmica e obtenção do potencial de circuito aberto visando correlacionar a estrutura com as propriedades inibidoras de corrosão em ligas metálicas de aço 4142.

Resultados e Discussão

Foram preparadas 4 ME o/a variando a natureza da FO (*Annona muricata* e *Annona squamosa*) e a quantidade de FA (92 e 96%), nomeadas, respectivamente de F13 e F15 e, F24 e F26. Os resultados a partir das medidas reológicas mostram que todas as ME apresentaram comportamento newtoniano típico destes sistemas. O estudo estrutural por SAXS mostra que o perfil das curvas são semelhantes para todas as composições e confirmam se tratar de sistemas microemulsionados (Figura 1). Podemos observar um pico alargado com um máximo em aproximadamente $q = 1 \text{ nm}^{-1}$ para todas as amostras. Para obtenção de informações estruturais quantitativas, modelos matemáticos foram utilizados. O modelo elipsoidal "core-shell" (Figura 1) se ajustou as curvas e os resultados foram apresentados na tabela 1. A ME F15 apresentou maior diferença de densidade eletrônica ($\Delta\rho$), provavelmente devido a influência do meio aquoso e o tipo de óleo na estrutura. Medidas eletroquímicas confirmaram a influência da composição das ME no caráter de inibição a corrosão do aço 4142.

38ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

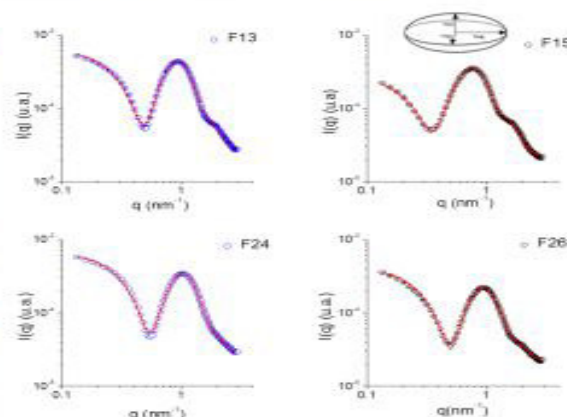


Figura 1. Curvas de SAXS para ME em função da FO e FA. As linhas representam o ajuste pelo modelo elipsoidal "core-shell" (desenho inserido)

Tabela 1: parâmetros estruturais.

Amostras	R_{\min} (nm)	T_{\min} (nm)	R_{\max} (nm)	T_{\max} (nm)	$\Delta\rho$
F13	1.48	5.62	4.35	4.62	-7.57
F15	1.47	6.94	6.06	5.50	-11.74
F24	1.43	4.98	5.06	4.98	-7.12
F26	1.43	5.40	6.35	6.08	-6.67

Conclusões

As ME apresentaram comportamento newtoniano e com uma forma estrutural de elipsoide "core-shell". As medidas eletroquímicas confirmam o caráter inibidor das ME.

Agradecimentos

UFS, CNPq e CAPES pelo apoio financeiro.

¹Gentil, V.; Corrosão, 5a ed., LTC: Rio de Janeiro, 2007.

²Gentil, V.; Corrosion. Livro Técnicos e Científicos S. A., Rio de Janeiro, 1996.

³ELACHOURI, M., INFANTE, M. R., IZQUIERDO, F., KERTIT, S., GOUTTAYA, H. M., NCIRI, B. Synthesis of some cationic gemini surfactants and their inhibitive effect on iron corrosion in hydrochloric acid medium. Corrosion Science, 43, p. 19-35, 2001.

⁴Rossi, C. G. F. T.; Scatena, Jr.; Dantas, T. N. C.; Maciel, M. A. M. Química Nova, v.30, n.5, p.1128-1132, 2007.

Estudo estrutural de microemulsões a partir de *Annona muricata* L. e *Annona squamosa* L. por SAXS e Reologia

Henrique B. Gonçalves¹ UFS (PG), Cristian H. Iriarte² INIFTA (PQ), Victor H. V. Sarmento¹ UFS (PQ), Emmanoel V. Costa¹ UFS (PQ). *henriquebarbosagoncalves@outlook.com

¹Departamento de Química, Universidade Federal de Sergipe (UFS), Itabirama-SE.

²Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas aplicadas y teóricas (INIFTA), La Plata, Argentina

Área: Físico-Química

Palavras Chave: Reologia, SAXS, muricata, squamosa

Introdução

A corrosão pode ser entendida como a interação entre materiais expostos a meios considerados agressivos que provocam a deteriorização da estrutura^{1, 2, 3}. No sentido de reduzir os efeitos da corrosão destaca-se o uso de agentes inibidores. O presente trabalho tem por objetivo obter sistemas microemulsionados utilizando inibidores vegetais a base de extratos de *Annona muricata* L. (*Am*) e *Annona squamosa* L. (*As*), como fases oleosas (FO), tween 80 tensoativo (T), etanol cotensoativo (Cot) e uma solução salina de NaCl 3,5% (meio corrosivo) como fase aquosa (FA). A formação das ME foram analisadas e comprovadas por SAXS e Reologia o que permitiu tais sistemas serem promissores inibidores de corrosão.

Resultados e Discussão

Foram preparadas quatro (4) amostras variando a natureza da FO (*Am* e *As*) a 1% e a quantidade de FA (92 e 96%). As amostras foram nomeadas como F1 (*Am* FO e 92% FA), F2 (*Am* FO e 96% FA), F3 (*As* FO e 92% FA) e F4 (*As* FO e 96% FA). Medidas reológicas mostraram que todas as amostras apresentaram comportamento newtoniano sugerindo a formação de sistemas microemulsionados (Figura 1). Esta hipótese foi confirmada a partir do estudo estrutural por SAXS, cujas curvas apresentaram perfis similares para todas as composições (Figura 2). A Figura mostra um pico alargado, típico de sistemas microemulsionados e/ou micelares com um máximo em aproximadamente $q = 1 \text{ nm}^{-1}$ para todas as amostras. Informações estruturais quantitativas foram obtidas a partir do modelo elipsoidal "core-shell" (desenho inserido na Figura 2). O bom ajuste do modelo permitiu obter informações a respeito do Raio máximo (R_{max}) e mínimo (R_{min}) e consequentemente do tamanho das ME. Para todas as amostras o R_{min} apresentou valor em torno de 1,47 nm, já R_{max} aumentou com o aumento da quantidade de FA para ambas as ME (com *Am* e *As*) mostrando a influência da FA no tamanho. ME preparadas com *As* apresentaram maiores tamanhos de R_{max} (5,06 e 6,35 nm) em relação as ME com *Am* (4,35 e 6,06 nm) mostrando a influência da natureza da FO sobre o tamanho das ME. Medidas eletroquímicas serão realizadas para comprovar a influência do tamanho das ME nas propriedades de inibição anticorrosiva.

Sociedade Brasileira de Química (SBQ)

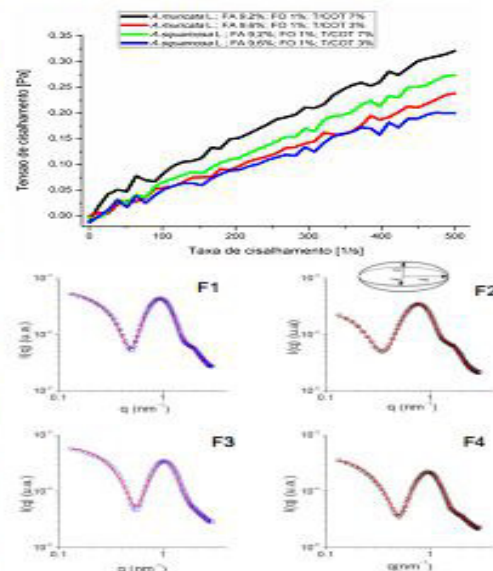


Figura 1. Reograma das amostras (acima). Curvas de SAXS para ME em função da FO e FA (abaixo).

Conclusões

ME à base de *Am* e *As* foram preparadas a partir de Tween 80 (T) e etanol (Cot) e solução salina 3,5% como FA. A natureza do extrato e a quantidade de FA influenciaram no tamanho da ME. Medidas eletroquímicas serão realizadas para avaliar o efeito destes parâmetros sobre as propriedades de inibição corrosiva.

Agradecimentos

UFS, CNPq e CAPES pelo apoio financeiro.

¹Gentil, V.; Corrosão, 5a ed., LTC: Rio de Janeiro, 2007.

²Gentil, V.; Corrosion. Livro Técnicos e Científicos S. A., Rio de Janeiro, 1996.

³ELACHOURI, M., INFANTE, M. R., IZQUIERDO, F., KERTIT, S., GOUTTAYA, H. M., NCIRI, B. Synthesis of some cationic gemini surfactants and their inhibitive effect on iron corrosion in hydrochloric acid medium. Corrosion Science, 43, p. 19-35, 2001.

Microemulsions based on vegetable oil extracts as corrosion inhibitors: A structural study by SAXS

Henrique B. Gonçalves^{1*} UFS (PG), Cristian H. Iriart² INIFTA (PQ), Víctor H.V. Sarmento¹ UFS (PQ), Emmanoel V. Costa¹ UFS (PQ)

¹*Federal University of Sergipe Campus Itabaiana, Department of chemistry, Sergipe, SE, Brazil*

²*Instituto de investigaciones fisicoquímicas aplicas y teóricas (INIFTA), La Plata, Argentina
e-mail: *henriquebioquimica@hotmail.com*

Microemulsions (ME) are clear, stable and isotropic mixtures of oil, water and surfactant, frequently in combination with a cosurfactant. ME are a class of micro heterogeneous systems having unique features of stability, solubilization capacity, structural morphology, physical property and applicability. They have found numerous applications in different fields such as corrosion inhibitors [1]. Advantages associated with their thermodynamic stability, optical clarity and ease of preparation enable corrosive agents to be solubilized, surfactants to be adsorbed on metal surface and hence the corrosion is reduced. Depending on the types of oil and surfactant and environmental conditions, microemulsified systems of varied categories, consistence and internal structures may result. This study aims to obtain microemulsified systems using vegetable inhibitors based on *A. muricata* L. (Am) and *A. squamosa* L. (As) extracts, (Annonaceae) as oil phases (OP). Tween 80 and ethanol were used, respectively, as surfactant and cosurfactant and saline NaCl 3.5% (corrosive environment) as aqueous phase (AP). ME were analyzed by rheological measurements, where results showed a newtonian behavior and by SAXS, where the curves display a broad peak typical of ME systems with a maximum at approximately $q = 1 \text{ nm}^{-1}$ irrespective of FO. Quantitative structural information was obtained from the ellipsoidal "core-shell" model. The adjustment of the model provided information about the maximum radius (R_{max}) and minimum (R_{min}) and therefore the size of the ME. ME based on Am and 96% AP presented higher size of OP.

Acknowledgments

CNPq for financial support and LNLS, specially to SAXS staff for technical support.

Reference

- [1] A. O. Wanderley Neto, E. F. Moura, H. S. Júnior, T. N. C. Dantas, A. A. Dantas Neto, A. Gurgel, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 398, 76–83(2012)



Obtenção de Sistemas Microemulsionados (SME) a partir de Extratos de *Annona muricata* L. e *Annona squamosa* L. para utilização como inibidor de corrosão em metais.

H. B. Gonçalves¹, V. H. V. Sarmento¹, E. V. Costa¹

¹Programa de Pós-Graduação em Química - PPGQ, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão-SE
henriquebioquimica@hotmail.com



INTRODUÇÃO

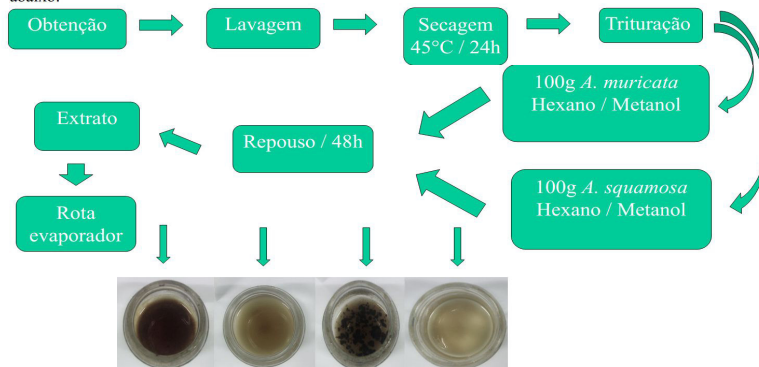
As microemulsões podem ser formuladas através da solubilização aparente de dois líquidos imiscíveis como água e óleo com adição de um tensoativo, e em alguns casos com ajuda de um cotensoativo. O tensoativo é uma molécula anfifílica, ou seja, possui uma parte polar (hidrofílica) e uma parte apolar (hidrofóbica). Essas duas regiões em uma molécula possibilitam adsorções nas interfaces ar-água, óleo-água e sólido-água¹.

Os sistemas microemulsionados (SME) podem ser do tipo óleo em água (O/A; o sistema é rico em água), aonde as microgotículas são ditas diretas, ou do tipo água em óleo (A/O; o sistema é rico em óleo), aonde as microgotículas são ditas inversas. SME vêm sendo utilizados em inúmeras aplicações, dentre as mais recentes, avalia-se suas eficácias como veículos de fármacos e inibidores de corrosão em aço que é a aplicabilidade neste trabalho. Algumas pesquisas científicas enfatizam o uso de microemulsões destacando tipos de estruturas, propriedades físico-químicas, parâmetros que influenciam no comportamento de SME e aplicabilidades¹.

O objetivo principal deste trabalho consiste na obtenção de microemulsões utilizando-se óleo de *Annona muricata* L. e *Annona squamosa* L. (fase oleosa), tensoativo Tween 80 + Etanol (cotenoativo), e uma fase aquosa composta por uma solução de 3,5% de NaCl para aplicação como inibidores de corrosão em aço. O óleo foi obtido das sementes de *A.murica* e *A.squamosa* compradas em uma feira livre na cidade de Arapiraca-AL.

PARTE EXPERIMENTAL

As sementes foram compradas em uma feira livre na cidade de Arapiraca-AL e lavadas separadamente sendo em seguida submetidas a secagem em uma estufa de ar circulante durante 48h a 45°C. Em seguida as sementes foram trituradas em um liquidificador e colocadas em um Erlenmeyer com o solvente metanol e hexano para extração do óleo. O solvente foi extraído utilizando um rota evaporador a 40°C até obter apenas o óleo. O procedimento para cada tipo de solvente foi repetido quatro vezes como visto no fluxograma abaixo:



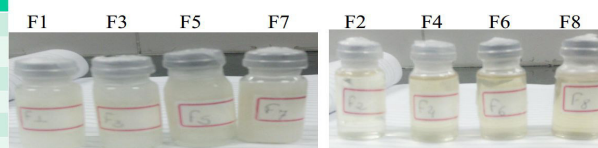
RESULTADOS

Tabela 1. Preparação de Sistemas Microemulsionados

AMOSTRA	T/COT	E.O <i>A.muricata</i>	E.O <i>A.squamosa</i>	E.A	HEXANO	METANOL	EMULSÃO	SME
F1	0,9	0,1	-	9	X	-	X	-
F2	0,9	0,1	-	9	-	X	-	X
F3	0,9	-	0,1	9	X	-	X	-
F4	0,9	-	0,1	9	-	X	-	X
F5	1,8	0,2	-	8	X	-	X	-
F6	1,8	0,2	-	8	-	X	-	X
F7	1,8	-	0,2	8	X	-	X	-
F8	1,8	-	0,2	8	-	X	-	X

Emulsões

Microemulsões



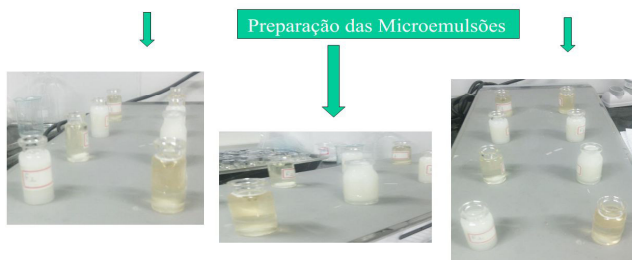
CONCLUSÃO

Os óleos de *A.muricata* e *A.squamosa* foram eficazes na formulação das microemulsões, porém apenas os que foram obtidos a partir da extração com metanol formaram microemulsões. A próxima etapa do trabalho é aplicar as microemulsões como inibidores de corrosão em metais.

REFERÊNCIAS

[1] ROSSI, C. G. F. T.; SCATENA Jr., H.; DANTAS, T. N. C.; MACIEL, M. A. M. Estudo comparativo da eficiência da difenilcarbazida e do óleo de coco saponificado microemulsionados na inibição de aço carbono. Química Nova, v.30, n.5, p.1128-1132, 2007.

AGRADECIMENTOS





SISTEMAS MICROEMULSIONADOS A BASE DE Annona muricata L. COMO INIBIDORES DE CORROSÃO EM AÇO AISI 4142

Nome: Henrique Barbosa Gonçalves

Orientador: Prof. Dr. Victor Hugo Vitorino Sarmiento

Coorientador: Prof. Dr. Emmanoel Vilça Costa



Aracaju
2015



XIV Meeting of the Brazilian Society of Materials (SBPMat)

Microemulsions based on vegetable oil extracts as corrosion inhibitors: a structural study by SAXS



Henrique B. Gonçalves¹, Cristian Huck-Iriart², Emmanoel V. Costa¹, Victor H. V. Sarmento^{*1}

¹Department of Chemistry, Federal University of Sergipe, Itabaiana-SE

²Institute of Theoretical and Applied Physicochemical Research (INIFTA), La Plata, Argentina

*vhsarmento@gmail.com

Introduction

Corrosion can be understood how the interaction between materials exposed to aggressive media considered to cause the deterioration of the structure. The development of techniques that can help combat the corrosion process involving money to a possible lack of environmental nuisance becomes quite feasible. This study aims to get microemulsion systems using vegetable inhibitors the basis of *Annona muricata* L. extracts (Am) and *Annona squamosa* L. (As) for inhibiting corrosion of steel alloy AISI 4142.

Experimental

